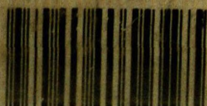
ĐÀO ĐÌNH THỨC

HÓA HỌC ĐẠI CƯƠNG

Tập I

TỪ LÝ THUYẾT ĐẾN ỨNG DỤNG





NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

GS. ĐÀO ĐÌNH THỨC

HOÁ HỌC ĐẠI CƯƠNG

TẬP I

TỪ LÝ THUYẾT ĐẾN ỨNG DỤNG

(In lần thứ 5)

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

Chịu trách nhiệm xuất bản
Giám đốc: NGUYỄN VĂN THỎA
Tổng biên tập: NGUYỄN THIỆN GIÁP

Người nhận xét: PGS. TRẦN THÀNH HUẾ
PGS. LÂM NGỌC THIỀM

Biên tập và sửa bản in lần I: NGUYỄN HOÀI PHƯƠNG
Biên tập tái bản: ĐINH QUỐC THẮNG

Trình bày bìa: QUỐC THẮNG

HOÁ HỌC ĐẠI CƯƠNG . TẬP I – TỪ LÝ THUYẾT ĐẾN ỨNG DỤNG
Mã số: 01.42.ĐH2002
In 1000 cuốn, tại Nhà in Đại học Quốc gia Hà Nội
Số xuất bản: 129/171/CXB. Số trích ngang116 KH/XB
In xong và nộp lưu chiểu quý II năm 2002.

LỜI NÓI ĐẦU

- *Các tương tác trong Hóa học là các tương tác giữa các hệ hạt vi mô : nguyên tử, phân tử. Vì vậy, lí thuyết về cấu tạo nguyên tử và liên kết hóa học là lí thuyết cơ sở của toàn bộ hệ thống lí thuyết Hóa học. Cũng vì thế, với mức độ kiến thức và với phương pháp truyền thụ thích hợp, lí thuyết này được bố trí giảng dạy ở thời gian đầu của các cấp học. Giáo trình này được biên soạn theo chương trình Hóa Đại Cương* A_1*, áp dụng cho nhóm ngành II, giai đoạn I, hệ Đại Học.*

- *Giáo trình gồm 3 phần : I. Cấu tạo nguyên tử; II. Cấu tạo phân tử và liên kết hóa học; III. Các hệ ngưng tụ : liên kết và cấu trúc. Vì trong 4 loại liên kết thì liên kết kim loại, liên kết ion, liên kết (hay tương tác) giữa các phân tử hoặc chỉ tồn tại hay tồn tại chủ yếu trong các hệ ngưng tụ, đặc biệt trong tinh thể nên ứng với một giáo trình Hóa học, trong phần III, nội dung chủ yếu là đề cập đến mối quan hệ giữa liên kết – cấu trúc và tính chất của các loại tinh thể.*

- *Vì nguyên tử, phân tử là các hệ hạt vi mô nên lí thuyết về cấu tạo nguyên tử và liên kết hóa học phải được xây dựng trên cơ sở của cơ học lượng tử, một ngành Vật lí lí thuyết tương đối khó. Vì vậy, với đối tượng là sinh viên năm thứ nhất, tài liệu này chỉ đề cập đến một vài tiên đề cơ sở nhất của CHLT đủ để họ có thể nắm chắc được một số khái niệm quan trọng liên quan đến lí thuyết về nguyên tử và liên kết hóa học được trình bày trong giáo trình. Phương pháp trình bày các vấn đề liên quan*

đến CHLT chủ yếu mang tính chất lí giải (ít đi sâu vào cơ chế toán học), nêu bật ý nghĩa vật lí của các khái niệm cũng như sử dụng các ví dụ đơn giản để cụ thể hóa các vấn đề cần xét. Đó cũng là con đường ngắn nhất của các nhà Hóa học trong việc tiếp cận với lí thuyết và phương pháp nghiên cứu hiện đại của Hóa học, liên quan nhiều đến Toán học và Vật lí lí thuyết.

- *Theo kế hoạch quy định, môn học này có 5 đơn vị học trình, trong đó 4 ĐVHT dành cho phần giảng lí thuyết và 1 ĐVHT dành cho phần hướng dẫn thực hiện các bài tập (sách bài tập đã xuất bản).*
- *Giáo trình này là sự phát triển, mở rộng các giáo trình Hóa học ở cấp Trung học nên cũng có thể được sử dụng làm tài liệu tham khảo, bồi dưỡng các giáo viên dạy Hóa Phổ thông, đặc biệt là các giáo viên phụ trách các lớp chuyên Hóa.*
- *Việc biên soạn một giáo trình cho đối tượng là các sinh viên năm thứ nhất với một nội dung liên quan nhiều đến lí thuyết lượng tử tương đối trừu tượng, là một vấn đề đặc biệt khó khăn. Tác giả đã cố gắng tổng hợp, hệ thống hóa các kiến thức, trình bày các vấn đề lí thuyết một cách ngắn gọn dễ tiếp thu. Tuy nhiên, việc biên soạn chắc chắn còn có nhiều thiếu sót, rất mong sự góp ý xây dựng của các bạn đọc.*

Hà Nội ngày 1 tháng 6 năm 1996

Tác giả

Chương I

CẤU TẠO NGUYÊN TỬ, HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ

I.1. NGUYÊN TỬ, PHÂN TỬ, THÀNH PHẦN CẤU TRÚC CỦA NGUYÊN TỬ

I.1.1. NGUYÊN TỬ, PHÂN TỬ

Cuối thế kỉ 18 và đầu thế kỉ 19, từ các kết quả thực nghiệm, một số nhà bác học đã tìm ra các định luật cơ bản của hóa học và trên cơ sở các định luật đó, Dalton và Avogadro (Đantơn, Avogađro) đã đưa ra giả thuyết về nguyên tử và phân tử.

I.1.1.1. Giả thuyết nguyên tử Dalton (1807)

I.1.1.1.1. Các định luật hóa học về khối lượng

Định luật bảo toàn khối lượng (Lavoisier, Lômônôxốp)

Trong một phản ứng hóa học, tổng khối lượng của các chất được tạo thành bằng tổng khối lượng của các chất tham gia phản ứng.

Định luật tỉ số không đổi (Proust, 1801)

Đối với một hợp chất xác định, tỉ số khối lượng của các nguyên tố tạo thành hợp chất là một tỉ số xác định, không đổi.

Định luật tỉ lệ bội (Dalton 1804).

Khi hai nguyên tố (A và B) tương tác với nhau tạo thành

hai hợp chất khác nhau thì tỉ số các khối lượng của một nguyên tố (A) trong hai hợp chất đó (m_A/m'_A) kết hợp với cùng một khối lượng của nguyên tố kia (B) là tỉ số của các số nguyên (thường là đơn giản).

I.1.1.1.2. Giả thuyết nguyên tử Dalton

Để giải thích các định luật hóa học trên, năm 1807 Dalton đưa ra giả thuyết nguyên tử được gọi là giả thuyết nguyên tử Dalton :

Nguyên tử là hạt nhỏ nhất cấu tạo nên các chất, không thể chia nhỏ hơn nữa bằng các phương pháp hóa học.

I.1.1.2. Giả thuyết phân tử Avogadro (1811)

I.1.1.2.1. Định luật Gay-Lussac (Gay-Luytxăc, 1808) về thể tích

Tỉ số thể tích của các chất khí tham gia phản ứng hóa học là tỉ số của các số nguyên đơn giản.

I.1.1.2.2. Định luật Avogadro và giả thuyết phân tử Avogadro

Từ sự phân tích và tổng hợp nội dung các định luật hóa học về khối lượng và định luật Gay-Lussac, năm 1911 Avogadro đã đưa ra định luật Avogadro :

Trong cùng những điều kiện về nhiệt độ và áp suất như nhau, những thể tích bằng nhau của các chất khí khác nhau đều chứa cùng số phân tử như nhau.

Khái niệm phân tử như vậy được Avogadro đưa ra đầu tiên và khi ấy được sử dụng để chỉ những hạt nhỏ nhất của một chất khí có khả năng tồn tại độc lập, chứa ít nhất là 2 nguyên tử (trừ trường hợp các khí trơ khi đó chưa được biết). Định luật Avogadro như vậy chứa đựng cả nội dung của giả thuyết phân tử Avogadro.

I.1.2. HỆ THỐNG KHỐI LƯỢNG NGUYÊN TỬ, PHÂN TỬ

I.1.2.1. Số Avogadro

Số nguyên tử ^{12}C có trong 12 g cacbon 12 được gọi là số Avogadro N

$$N = 6{,}022.10^{23}$$

Tỷ số N_A = N/mol được gọi là hằng số Avogadro.

$$N_A = 6{,}022.10^{23}\ mol^{-1}$$

I.1.2.2. Mol

Mol là lượng chất chứa N = $6{,}022.10^{23}$ hạt vi mô (nguyên tử, phân tử, điện tử)...

1 mol H = $6{,}022.10^{23}$ nguyên tử H

1 mol H_2 = $6{,}022.10^{23}$ phân tử H_2

I.1.2.3. Đơn vị khối lượng nguyên tử

Theo công ước quốc tế :

Đơn vị khối lượng nguyên tử (u) bằng 1/12 khối lượng của một nguyên tử ^{12}C.

$$u = \frac{1}{12}m_C = \frac{1}{12}\cdot\frac{12g}{N} = \frac{1g}{N} = 1{,}66056.10^{-24}g$$

Đơn vị khối lượng nguyên tử còn được gọi là đơn vị cacbon, đvC (thuật ngữ này ít được sử dụng).

Khối lượng nguyên tử (tuyệt đối) thường được ký hiệu là m_A

Ví dụ : $m_H = 1{,}0079u = 1{,}673.10^{-24}g$

Khối lượng phân tử (tuyệt đối) ký hiệu là m_M, bằng tổng khối lượng các nguyên tử trong phân tử.

Ví dụ : $m_{H_2} = 3{,}346.10^{-24}g$

I.1.2.4. Nguyên tử khối, phân tử khối

Khối lượng nguyên tử tương đối (A_r) hay nguyên tử khối

của nguyên tố X cho biết khối lượng của nguyên tử X gấp bao nhiêu lần khối lượng được chọn làm khối lượng so sánh nghĩa là gấp bao nhiêu lần 1/12 khối lượng của nguyên tử ^{12}C.

$$A_r(X) = \frac{m_X}{u}$$

Vì là tỷ số của 2 khối lượng nên nguyên tử khối không có thứ nguyên. Ví dụ $A_r(H) = 1,0079$ hay một cách vắn tắt, người ta thường viết : H = 1,0079.

Người ta cũng có thể định nghĩa : nguyên tử khối là số đo của khối lượng nguyên tử khi khối lượng nguyên tử tính ra đơn vị u.

Phân tử khối của một phân tử bằng tổng nguyên tử khối của các nguyên tử tạo thành.

Ví dụ : $M_r(H_2) = 2,0158$

I.1.2.5. Khối lượng mol nguyên tử, khối lượng mol phân tử

Khối lượng mol M_X của một loại hạt X (nguyên tử, phân tử...) là đại *lượng xác định bằng hệ thức :*

$$M_X = \frac{m_X}{Q_X} \text{ [g/mol]}$$

Trong đó Q_X là lượng chất X (tính ra mol) có khối lượng m_X (thường tính ra gam)

Số trị của khối lượng mol nguyên tử đồng nhất với nguyên tử khối của nguyên tố tương ứng. [1]

Ví dụ : nguyên tử khối của H bằng 1,0079

khối lượng mol nguyên tử của H bằng 1,0079 g/mol

---

(1) Sau khi mol được chọn là đơn vị lượng chất thì các khái niệm nguyên tử gam, phân tử gam không dùng nữa. Tuy nhiên cần lưu ý là xét về mặt định nghĩa và về đơn vị, không thể đồng nhất các khái niệm nguyên tử gam (g) với khái niệm khối lượng mol nguyên tử (g/mol) cũng như phân tử gam (g) với khối lượng mol phân tử (g/mol).

Một cách tương tự : Số trị của khối lượng mol phân tử cũng đồng nhất với phân tử khối của chất tương ứng.

Ví dụ : $M_r(H_2) = 2,0158 \Rightarrow M_{H_2} = 2,0158$ g/mol

I.1.2.6. Thể tích mol phân tử của các chất khí

Thể tích mol phân tử V_o của một chất khí là đại lượng xác định bằng hệ *thức :*

$$V_o = \frac{V}{Q} \quad [l/mol \text{ hay } dm^3/mol]$$

Trong đó Q là lượng chất khí (tính ra mol) có thể tích là V (thường tính ra lít hay dm^3)

Từ định luật Avogadro ta có thể nói : trong cùng những điều kiện về nhiệt độ và áp suất như nhau thì thể tích mol phân tử của các chất khí đều như nhau.

Thực nghiệm cho biết :

Ở điều kiện tiêu chuẩn (t = 0^oC, p = 1 atm) thể tích mol phân tử của các chất khí bằng 22,41 l/mol

$$V_o = 22,41 \ l/mol$$

I.1.3. THÀNH PHẦN CẤU TRÚC CỦA NGUYÊN TỬ

I.1.3.1. Điện tử

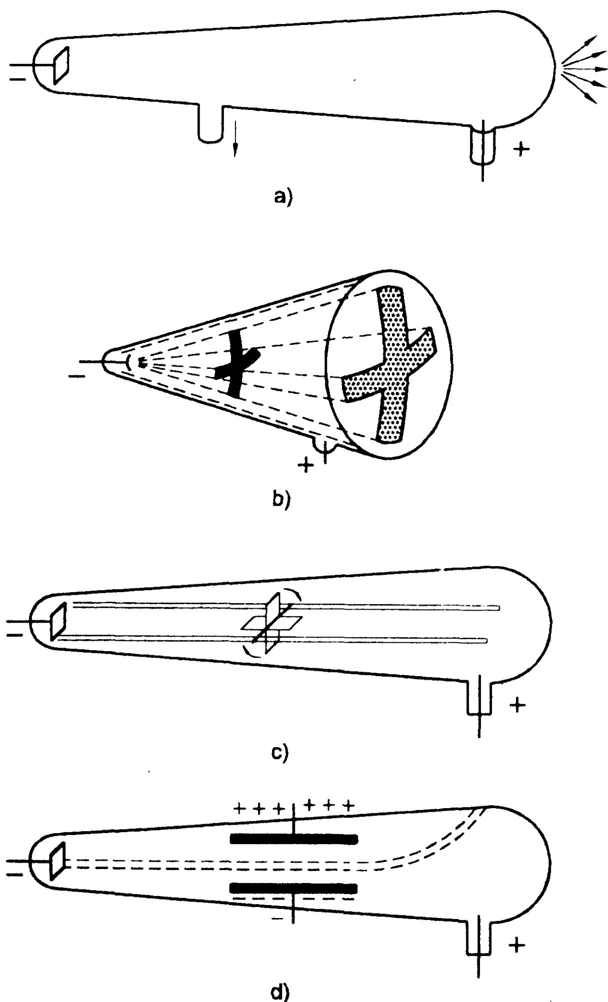
I.1.3.1.1. Sự phát minh ra điện tử

Cuối thế kỉ 19 nhiều nhà vật lí, đặc biệt là Crookes (Cruc) và Lenard (Lêna) đi sâu vào việc nghiên cứu hiện tượng phóng điện trong khí loãng (áp suất nhỏ).

Trong việc nghiên cứu này, người ta dùng một ống thủy tinh kín, dài khoảng 50 cm, trong chứa một chất khí, hai đầu có hai điện cực kim loại. Giữa hai điện cực người ta đặt một thế hiệu tương đối lớn (khoảng vài chục kV). Bằng một máy bơm, người ta có thể làm giảm áp suất bên trong ống. Khi áp suất giảm xuống khoảng 6 mm Hg, sự phóng điện bắt đầu xảy

ra, trong ống xuất hiện một dải sáng chạy từ âm cực đến dương cực. Đặc biệt khi áp suất giảm xuống dưới 0,01 mm Hg thì dải sáng trông thấy không còn nữa, tuy nhiên trên thành ống đối diện vẫn có vết sáng màu vàng lục (H.I.1a). Điều này chứng tỏ, khi đó âm cực vẫn còn phát ra một thứ tia đặc biệt không trông thấy, có khả năng gây ra hiện tượng huỳnh quang ở thành ống đối diện. Loại tia này được Lenard phát hiện năm 1894 và được gọi là tia âm cực.

Những thí nghiệm nghiên cứu về bản chất tia âm cực cho thấy "tia" âm cực thực ra là một



Hình I.1. Thí nghiệm phát minh ra tia âm cực

thông lượng những hạt vật chất xuất phát từ âm cực và chuyển động thẳng (H.I.1b) với một vận tốc rất lớn, có khả năng làm chuyển động một bánh xe đặt trên đường đi của nó (H.I.1c). Khi cho tác dụng một điện trường hay một từ trường, tia âm cực bị lệch hướng (H.I.1d).

Từ kết quả nghiên cứu về sự lệch hướng này, năm 1895 Perrin (Peranh) đã chứng minh được rằng tia âm cực là những hạt vật chất mang một điện tích âm e và có khối lượng m xác định. Hạt vật chất này được gọi là *điện tử* (electron). Từ những phát minh trên, người ta thấy rằng điện tử phải là cấu tử của nguyên tử và nguyên tử là một hệ thống phức tạp được cấu tạo bởi các hạt vô cùng nhỏ bé.

I.1.3.1.2. Điện tích và khối lượng của điện tử

Bằng thực nghiệm người ta có thể xác định được chính xác khối lượng và điện tích của điện tử.

Khối lượng : $m_e = 5{,}4858.\ 10^{-4}u = 9{,}1019.10^{-28}$ g

Điện tích âm : $e = -1{,}602.10^{-19}C = -e_o = 1-$

Điện tích $q = 1{,}602.10^{-19}$ C được gọi là điện tích sơ đẳng thường được ký hiệu là e_o và dùng làm đơn vị điện tích (cho hệ nguyên tử).

Điện tích của điện tử thường được ký hiệu là $e = -e_o$ hay $1-$

I.1.3.2. Hạt nhân nguyên tử. Thành phần cấu trúc của hạt nhân nguyên tử

I.1.3.2.1. Hạt nhân nguyên tử

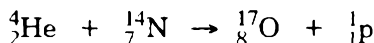
Trong thí nghiệm nghiên cứu về đường đi của tia α (hạt được phóng ra từ các chất phóng xạ) khi được phóng vào những lá kim loại cực mỏng, Rutherford (Rơzefo, 1911) nhận thấy rằng, đa số các hạt đều đi thẳng xuyên qua lá kim loại (thường là lá vàng) nhưng cũng có một số hạt đi lệch theo hướng khác và thậm chí có hạt bị bật trở lại sau khi gặp lá kim loại. Điều

này chỉ có thể được giải thích là ngoài các điện tử tạo thành lớp vỏ nguyên tử, trong nguyên tử còn có một hạt nhân mang điện tích dương, tập trung hầu hết khối lượng của nguyên tử nhưng lại có kích thước rất nhỏ so với thể tích của nguyên tử. Mô hình này được gọi là mô hình nguyên tử có hạt nhân của Rutherford.

I.1.3.2.2. Thành phần cấu trúc của hạt nhân nguyên tử

Hạt nhân nguyên tử được cấu tạo bởi hai loại hạt là proton và nơtron (có tên chung là nucleon hay hạch tử).

Proton : Proton được chính Rutherford khám phá ra năm 1919. Khi bắn phá hạt nhân Nitơ bằng tia α (^4_2He), Rutherford thấy xuất hiện hạt nhân của ôxi và một loại hạt có khối lượng m ≈ 1 u và mang một điện tích sơ đẳng dương :



$$^4_2He + ^{14}_7N \rightarrow ^{17}_8O + ^1_1p$$

Hạt proton như vậy chính là ion H^+ và ion này đã được Goldstein (Gônxtai) khám phá ra trước đó khi nghiên cứu về tia dương cực.

Hạt này như vậy là một cấu tử của hạt nhân nguyên tử và được gọi là proton (p). Phản ứng của Rutherford chẳng những có ý nghĩa to lớn về mặt khoa học mà còn có ý nghĩa đặc biệt về phương diện lịch sử vì đây là lần đầu tiên con người đã thành công trong việc biến đổi nguyên tố này thành nguyên tố khác.

Khối lượng :

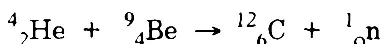
$$m_p = 1,00724 \text{ u} = 1,6725.10^{-24} \text{ g} = 1836,1 \text{ m}_e$$

Điện tích (dương) :

$$q_p = 1,602.10^{-19} \text{ C} = +e_o \text{ hay } 1+$$

Nơtron : Khi bắn phá hạt nhân Beri bằng tia α. năm 1932 Chadwick (Chetuych) đã chứng minh được rằng hạt nhân còn được cấu tạo bởi một loại hạt cơ bản khác không mang điện

tích và có khối lượng xấp xỉ bằng một đơn vị khối lượng nguyên tử, được gọi là nơtron (n).



$$^{4}_{2}He + ^{9}_{4}Be \rightarrow ^{12}_{6}C + ^{1}_{0}n$$

Khối lượng : $m_n = 1{,}00865\ u = 1{,}67482.10^{-24}\ g$

Điện tích : $q_n = 0$

I.1.3.3. Số điện tích và số khối hạt nhân. Nguyên tố hóa học. Đồng vị

I.1.3.3.1. Số điện tích hạt nhân Z

Ta đã biết, trong hạt nhân có hai loại hạt : proton và nơtron. Vì nơtron trung hòa điện nên điện tích của hạt nhân là do điện tích của proton quyết định. Proton mang một điện tích sơ đẳng dương (e_o). Nếu hạt nhân có Z proton thì điện tích của hạt nhân bằng Z điện tích sơ đẳng dương: Ze_o. Z là một số được gọi là *số điện tích hạt nhân.*

Vì trong nguyên tử, số proton bằng số điện tử (nguyên tử trung hòa điện) nên số điện tích hạt nhân Z cũng bằng số điện tử.

Z = số proton = số điện tích hạt nhân = số điện tử [(1)]

I.1.3.3.2. Số khối của hạt nhân

Tổng số proton Z và số nơtron N trong hạt nhân được gọi là *số khối A* của hạt nhân đó (người ta cũng thường coi A là số khối của nguyên tử).

A = Z + N

Vì proton và nơtron đều có khối lượng xấp xỉ bằng một đơn vị u và vì điện tử có khối lượng rất nhỏ (m_e = 0,00055 u) nên số khối hạt nhân còn có nghĩa là giá trị gần đúng (hay trị số đã được làm tròn) của nguyên tử khối.

---

(1) Z hoàn toàn không phải là điện tích và điện tích (một đại lượng vật lí) hoàn toàn không thể bằng một số (số điện tử, số thứ tự..)

Cũng chính vì thế mà A được gọi là số khối.

Ví dụ : Đối với Liti : nguyên tử khối : $A_r = 7,01985$

số khối : $A = 7$

I.1.3.3.3. Những đặc trưng của nguyên tử

Nếu biết số khối A và số điện tích hạt nhân Z của một nguyên tử ta sẽ biết số proton, số điện tử và số nơtron $N = A - Z$ có trong nguyên tử đó.

Vì vậy, số điện tích hạt nhân Z và số khối A được coi là *những đặc trưng của nguyên tử.*

Để đặc trưng đầy đủ một nguyên tử, người ta thường ghi thêm ở bên trái kí hiệu nguyên tử, số khối A (phía trên) và số điện tích hạt nhân Z (phía dưới)



$$^{A}_{Z}X$$

X là kí hiệu của một nguyên tử nào đó

Ví dụ : $^{23}_{11}Na$

I.1.3.3.4. Đặc trưng của nguyên tố hóa học

Khái niệm nguyên tố hóa học, xuất hiện trước khi có các thuyết về nguyên tử, được sử dụng để chỉ các "chất cơ sở" tạo nên mọi chất và có những tính chất hóa học riêng biệt. Những nguyên tố hóa học khác nhau thì có tính chất hóa học khác nhau.

Mặt khác, theo lí thuyết nguyên tử thì số điện tử trong nguyên tử quyết định tính chất hóa học của nguyên tử. Vì số điện tích hạt nhân Z bằng số điện tử nên số điện tích hạt nhân Z *là số đặc trưng cho nguyên tố hóa học*. Với $Z = 1$ ta có nguyên tố Hiđro, với $Z = 6$ ta có nguyên tố Cacbon ...

Chính vì lí do này, trong hệ thống tuần hoàn các nguyên tố, để phù hợp với qui luật biến thiên tính chất của các nguyên tố người ta sắp xếp thứ tự các nguyên tố theo số điện tích hạt

nhân Z. Vì vậy Z còn được gọi là *số thứ tự* của nguyên tố hóa học tương ứng.

I.1.3.3.5. Đồng vị

Sự xác định chính xác khối lượng nguyên tử cho thấy rằng, ứng với một nguyên tố hóa học (có Z xác định) có thể có một số loại nguyên tử có số khối khác nhau được gọi là *những đồng vị*.

Những đồng vị là những dạng khác nhau của cùng một nguyên tố mà nguyên tử của chúng có số nơtron N khác nhau và do đó có số khối A khác nhau

(Đồng vị = cùng vị trí trong hệ thống tuần hoàn tức là cùng một nguyên tố).

Ví dụ : Cacbon tự nhiên là một hỗn hợp của 2 đồng vị $^{12}_{6}C$ và $^{13}_{6}C$. Hạt nhân của hai đồng vị đều có 6 proton nhưng số nơtron lần lượt là 6 và 7. Chính đồng vị $^{12}_{6}C$ đã được chọn làm cơ sở để định nghĩa đơn vị khối lượng nguyên tử.

Hầu hết các nguyên tố hóa học là hỗn hợp của nhiều đồng vị. Ngoài những đồng vị tồn tại trong tự nhiên (khoảng 300) người ta còn điều chế được hàng nghìn đồng vị nhân tạo.

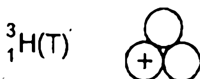
Hiđro có 3 đồng vị :

1. Hiđro hay hiđro nhẹ $^{1}_{1}H$:

Hạt nhân chỉ có một proton duy nhất. Đây là trường hợp duy nhất mà hạt nhân không có nơtron. Vì chỉ có một proton nên H còn được gọi là prôti. Đồng vị này chiếm một tỉ lệ rất lớn trong hiđro tự nhiên (≈ 99,98%).







Hình I.2 : Các đồng vị của Hiđro

2. Hidro nặng hay Đơtêri $^{2}_{1}H$ hay D :

Hạt nhân có một proton và một nơtron, chiếm khoảng 0,016% hiđro tự nhiên.

3. Triti $^{3}_{1}H$ hay T :

Hạt nhân có 1 proton và 2 nơtron (trường hợp duy nhất mà số nơtron gấp đôi số proton), có thành phần không đáng kể trong hiđro tự nhiên ($\approx 4.10^{-3}$%) thường được điều chế nhân tạo.

Về phương diện hóa học thì đơtêri kém hoạt động (phản ứng chậm) hơn hiđro thường. Khi điện phân nước, những phân tử H_2O bị điện phân trước, còn lại những phân tử D_2O tụ lại trong bình điện phân. Đây là phương pháp quan trọng nhất để điều chế đơtêri dưới dạng nước nặng (D_2O) nguyên chất. Ứng với đồng vị đơtêri ta có nước nặng D_2O, đơtêrôamôniac ND_3, đơtêrôxit như NaOD, đơtêrôaxit như D_2SO_4, DCl,... Vì đa số các nguyên tố hóa học là hỗn hợp của nhiều đồng vị nên nguyên tử khối của các nguyên tố đó là nguyên tử khối trung bình của hỗn hợp đồng vị.

Ví dụ : Cacbon tự nhiên là hỗn hợp của hai đồng vị : ^{12}C (98,9%), với nguyên tử khối là 12 ; ^{13}C (1,1%) với nguyên tử khối là 13,0034. Nguyên tử khối (trung bình) của Cacbon tự nhiên sẽ là :

$$A_r = \frac{(12.98,9) + (13,0034.1,1)}{100} = 12,011$$

I.1.4. HỆ THỨC TƯƠNG ĐỐI EINSTEIN (ANHXTANH) 1903

I.1.4.1. Hệ thức tương đương giữa khối lượng và năng lượng

Khối lượng và năng lượng là những thuộc tính của vật chất. Khối lượng là thước đo quán tính và năng lượng là thước đo vận động của vật chất.

Theo thuyết tương đối của Einstein thì giữa khối lượng m và năng lượng E của một vật thể có hệ thức :

$$E = mc^2$$

c là vận tốc của ánh sáng trong chân không

$c = 2{,}9979.10^8$ m/s

Trong mọi quá trình, sự biến thiên về năng lượng ΔE của một hệ nào đó luôn luôn kèm theo sự biến thiên về khối lượng Δm của hệ và ngược lại. Khi đó ta có :

$$\Delta E = \Delta mc^2$$

Trong hóa học và trong vật lí học có định luật bảo toàn khối lượng, định luật bảo toàn năng lượng. Tuy nhiên, theo hệ thức tương đối Einstein có sự chuyển hóa qua lại giữa năng lượng và khối lượng. Trong mọi quá trình, nếu có sự trao đổi năng lượng (ví dụ phản ứng thu phát nhiệt trong hóa học) thì luôn luôn có sự biến đổi khối lượng hay ngược lại. Do đó, nếu nói một cách thật chặt chẽ thì các định luật trên (phát biểu một cách độc lập) không hoàn toàn chính xác. Vì vậy, hai định luật trên có thể được tổng hợp thành một định luật duy nhất gọi là *định luật bảo toàn khối - năng lượng*.

Vì c có giá trị rất lớn ($\approx 3.10^8$ m/s) nên sự biến thiên về khối lượng Δm chỉ đáng kể trong các quá trình có kèm theo sự biến thiên năng lượng ΔE lớn, ví dụ, trong các phản ứng hạt nhân, còn đối với các phản ứng hóa học thông thường, với hiệu ứng năng lượng (thu hay phát) nhỏ, sự biến thiên khối lượng Δm quá nhỏ, không phát hiện được qua đo lường thực nghiệm. Vì vậy, trên thực tế, định luật Lavoisier (Lavoidiê) vẫn được coi là hoàn toàn nghiệm đúng.

Đối với hệ vi mô, đơn vị năng lượng thường được sử dụng là electron - Vôn (eV). Đó là năng lượng của một điện tử có được khi chuyển động qua đoạn đường có hiệu điện thế U = 1 V.

Vì $e = 1{,}602.10^{-19}$ C nên

$$1 \text{ eV} = 1{,}602.10^{-19} \text{ (C)}. 1 \text{ (V)} = 1{,}602.10^{-19} \text{ J}$$

hay $1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV} = 1{,}602.10^{-13} \text{ J}$

Hệ thức trên có thể viết :

$$E\ (MeV) = \frac{E(J)}{1,602.10^{-13}}$$

Theo hệ thức $E = mc^2$ thì ứng với một khối lượng bằng một đơn vị khối lượng nguyên tử u ta có một năng lượng.

$$E\ (MeV) = \frac{10^{-3}(2,9979.10^{8})^{2}}{6,022.10^{23}\ .\ 1,602.10^{-13}} = 931,5\ MeV$$

như vậy $1u = 931,5\ \frac{MeV}{c^2}$.

Điều đó có nghĩa là ứng với sự tăng hay giảm khối lượng $\Delta m = 1$ u có sự hấp thụ hay giải phóng một năng lượng bằng 931,5 MeV. Người ta thường dùng hệ thức trên để tính năng lượng giải phóng trong các phản ứng hạt nhân.

1.1.4.2. Khối lượng nghỉ và khối lượng tương đối tính

Cũng từ thuyết tương đối Einstein, giữa khối lượng m và vận tốc v của một vật thể có hệ thức :

$$m_v = \frac{m_0}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

Trong đó c là vận tốc của ánh sáng trong chân không

m_0 là khối lượng nghỉ (v = 0),

m_v là khối lượng của vật khi chuyển động với vận tốc v, và được gọi là khối lượng tương đối tính của vật.

Theo hệ thức này khi vận tốc của vật tăng thì khối lượng của nó cũng tăng (tăng năng lượng). Tuy nhiên, vì vận tốc c của ánh sáng quá lớn nên sự hiệu chỉnh khối lượng chỉ cần chú ý trong trường hợp vật thể có vận tốc v lớn (ví dụ điện tử trong nguyên tử), còn đối với các vật thể vĩ mô như máy bay, viên đạn, sự hiệu chỉnh khối lượng cũng hoàn toàn không cần thiết.

Vì khi v > c thì $1 - \frac{v^2}{c^2} < 0$ nên hệ thức trên cũng cho biết là không có vật thể nào có vận tốc lớn hơn vận tốc của ánh sáng.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Khi điện phân nước người ta xác định được là ứng với 1 g hiđrô sẽ thu được 7,936 g ôxi. Hỏi :

a) Một nguyên tử ôxi có khối lượng gấp bao nhiêu lần khối lượng của một nguyên tử hiđrô ?

b) Nếu quy ước chọn khối lượng nguyên tử hiđrô làm đơn vị thì ôxi sẽ có nguyên tử khối là bao nhiêu ?

c) Ngược lại nếu chọn 1/16 khối lượng của nguyên tử ôxi làm đơn vị thì hiđrô có nguyên tử khối là bao nhiêu ?

d) Biết rằng khối lượng của nguyên tử ^{12}C gấp 11,9059 lần khối lượng nguyên tử hiđrô. Hỏi nếu chọn 1/12 khối lượng nguyên tử ^{12}C làm đơn vị thì hiđrô có nguyên tử khối là bao nhiêu ?

2. Biết rằng nguyên tử khối của natri bằng 22,99 và khi điện phân 75,97 g NaCl người ta thu được 29,89 g Na. Hãy tính nguyên tử khối của Clo.

3. Trong phản ứng tổng hợp một mol phân tử nước, hệ thống tỏa ra một năng lượng bằng 289 kJ. Hãy tính độ biến thiên khối lượng trong phản ứng đó và cho nhận xét.

4. Clo tự nhiên (Cl = 35,45) là hỗn hợp của hai đồng vị ^{35}Cl và ^{37}Cl mà nguyên tử khối tương ứng là 34,97 và 36,97. Hãy tính thành phần phần trăm của hai đồng vị đó.

5. Một vật chuyển động với vận tốc v bằng 80% vận tốc của ánh sáng. Hỏi khi đó khối lượng tương đối tính bằng bao nhiêu lần khối lượng nghỉ m_0 ?

6. Từ hệ thức tương đối Einstein, hãy chứng minh không có vật thể nào có vận tốc lớn hơn vận tốc của ánh sáng.

7. Hãy tính khối lượng ra gam của một đơn vị khối lượng nguyên tử (1 u). Beri có nguyên tử khối là 7,0169. Hãy tính khối lượng nguyên tử của Be ra gam.

8. Một muối $CaSO_4.nH_2O$ chứa khoảng 4g nước trong một mẫu chất 20g. Hãy xác định n. (Ca = 40, S = 32, O = 16, H = 1).

9. Ở 57^oC và 2,3 atm một khối khí có thể tích bằng 500 cm^3. Hỏi ở điều kiện tiêu chuẩn khối khí đó có thể tích là bao nhiêu ?

10. Trong một thí nghiệm úp một ống nghiệm lên một chậu nước ở 22^oC, hứng được 20 ml một chất khí. Biết rằng áp suất khí quyển là 745 mm Hg và áp suất hơi bão hòa của nước ở 22^oC là 20 mm Hg. Hỏi thể tích của khí đó ở điều kiện tiêu chuẩn ?

I.2. HẠT NHÂN NGUYÊN TỬ

I.2.1. KHÁI QUÁT VỀ HẠT NHÂN

I.2.1.1. Thành phần cấu trúc hạt nhân

Như ta đã biết, hạt nhân được cấu tạo bởi hai loại hạt : proton ^1_1p và nơtron ^1_0n. Hai loại hạt này được gọi chung là nucleon (hạch tử).

Proton : $m_p = 1{,}00724 \text{ u} = 1{,}6725.10^{-24}$ g

$q_p = 1{,}602.10^{-19}C = + e_o$ hay 1 +

Nơtron : $m_n = 1{,}00865 \text{ u} = 1{,}67482.10^{-24}$ g

$q_n = 0$

I.2.1.2. Cấu trúc hạt nhân

Có hai mô hình về cấu trúc hạt nhân :

Mô hình cấu trúc giọt : Theo mô hình này, hạt nhân nguyên tử được hình dung như những giọt chất lỏng hình cầu tạo bởi các "phân tử" hình thành từ những nucleon.

Mô hình cấu trúc lớp : tương tự như lớp vỏ điện tử, trong hạt nhân, các nucleon cũng được phân bố trên các lớp ứng với các mức năng lượng được lượng tử hóa.

I.2.1.3. Khối lượng và kích thước hạt nhân

Vì điện tử có khối lượng rất nhỏ so với khối lượng của proton hoặc của nơtron nên hầu như toàn bộ khối lượng của nguyên tử tập trung ở hạt nhân. Vì mỗi nucleon có khối lượng xấp xỉ bằng 1u nên khối lượng tính ra u (đơn vị khối lượng nguyên tử) của hạt nhân có số đo xấp xỉ bằng số khối A.

Từ thực nghiệm người ta thấy rằng thể tích của hạt nhân gần tỉ lệ với số nucleon nên bán kính của hạt nhân gần tỉ lệ với căn bậc ba của số khối nguyên tử. Một cách gần đúng, bán kính R của hạt nhân có thể tính theo công thức :

$$R = k.A^{1/3}$$

$$k = \sqrt{2} \text{ fecmi} = 1,414.10^{-15}\text{m}$$

Bán kính của hạt nhân nhỏ hơn bán kính của nguyên tử từ một vạn đến mười vạn lần.

Vì khối lượng của nguyên tử tập trung chủ yếu ở hạt nhân và vì hạt nhân có thể tích vô cùng nhỏ so với thể tích của nguyên tử nên hạt nhân có tỉ khối vô cùng lớn. Mỗi cm^3 hạt nhân có khối lượng khoảng 140 triệu tấn.

I.2.1.4. Spin hạt nhân

Trong hạt nhân, mỗi nucleon có một mômen động lượng riêng. *Spin hạt nhân* bằng tổng vectơ các mômen động lượng của tất cả các nucleon có trong hạt nhân. Spin hạt nhân có giá

trị tuyệt đối M_I được tính theo hệ thức :

$$M_I = \sqrt{I.(I+1)}\frac{h}{2\pi}$$

I là số lượng tử spin có thể nhận những giá trị nguyên hay bán nguyên. Từ các dữ kiện thực nghiệm (quang phổ) người ta xác định được rằng : Những hạt nhân với số khối chẵn có I là số nguyên và những hạt nhân với số khối lẻ có I là nửa số nguyên.

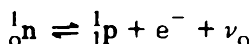
Spin hạt nhân gây ra một mômen từ có ảnh hưởng đến chuyển động của điện tử ở lớp vỏ nguyên tử và do đó là một nguyên nhân phụ thêm trong hiện tượng tách những vạch phổ nguyên tử (cấu trúc siêu tinh vi).

I.2.2. LỰC LIÊN KẾT VÀ NĂNG LƯỢNG LIÊN KẾT HẠT NHÂN

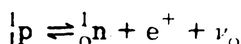
I.2.2.1. Lực liên kết hạt nhân

Vì các proton và các nơtron tập trung ở tâm nguyên tử tạo thành một hạt nhân vững bền nên giữa các nucleon phải có một lực liên kết. Lực liên kết ở đây không thể là lực tĩnh điện Culông vì các proton đều tích điện dương nên theo định luật Culông, giữa các hạt này lực tương tác phải là lực đẩy. Lực tương tác giữa các nucleon trong hạt nhân thuộc loại tương tác mạnh có cường độ rất lớn nhưng phạm vi tác dụng nhỏ (cự li ngắn khoảng 1 fecmi = 10^{-15}m).

Theo Tamm và Ivanenko thì lực tương tác giữa các nucleon xuất hiện do một quá trình chuyển hóa liên tục từ proton sang nơtron và ngược lại, từ nơtron sang proton :



$${}^1_0n \rightleftharpoons {}^1_1p + e^- + \nu_0$$



$${}^1_1p \rightleftharpoons {}^1_0n + e^+ + \nu_0$$

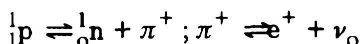
e^- là điện tử (điện tử xuất hiện trong quá trình này ở trong hạt nhân được gọi là negatron).

e^+ là điện tử dương hay positron.

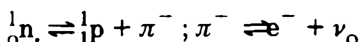
ν_o : nơtrino có khối lượng rất nhỏ $\left(\approx \frac{1}{500} m_e\right)$ và không mang điện tích.

Năm 1935 Nikeđi Yukawa, nhà vật lí Nhật Bản đưa ra giả thuyết cho rằng lực tác dụng giữa các nucleon sinh ra do một quá trình liên tục hình thành và phân hủy những hạt có khối lượng xấp xỉ bằng 270 lần khối lượng của điện tử, được gọi là các meson.

Trong quá trình biến hóa qua lại giữa proton và nơtron xuất hiện các meson π^+ hay π^- và các meson này lại phân hủy thành positron hoặc negatron và nơtrino.



$${}^1_1p \rightleftharpoons {}^1_0n + \pi^+ ; \pi^+ \rightleftharpoons e^+ + \nu_o$$



$${}^1_0n \rightleftharpoons {}^1_1p + \pi^- ; \pi^- \rightleftharpoons e^- + \nu_o$$

Thực ra, bản chất lực liên kết hạt nhân vẫn còn là vấn đề cần phải tiếp tục nghiên cứu.

1.2.2.2. Năng lượng liên kết hạt nhân

Bằng phương pháp khối phổ xác định chính xác khối lượng của các nucleon và của hạt nhân, người ta thấy rằng khối lượng của hạt nhân bao giờ cũng nhỏ hơn tổng khối lượng của các nucleon tạo thành. Hiện tượng này gọi là *sự hụt khối lượng*

$$\Delta m = Zm_p + (A - Z)\, m_n - m_{nhân}$$

Khối lượng hụt này ứng với một năng lượng rất lớn được giải phóng khi hình thành hạt nhân từ các nucleon. Năng lượng này được tính theo hệ thức :

$$E_l = \Delta m.c^2$$

và được gọi là *năng lượng liên kết hạt nhân*[1]

(1) Thông thường người ta không phân biệt năng lượng liên kết và năng lượng phá vỡ liên kết, nhưng khi thực hiện các phép tính đại số thì phải chú ý đến dấu (qui ước) của các năng lượng đó.

E_l cũng đặc trưng cho năng lượng cần phải cung cấp để phá vỡ các lực liên kết trong hạt nhân.

Ví dụ, đối với các hạt nhân Đơteri D (m = 2,01370 u)

ta có : $\Delta m = m_p + m_n - m_D$

$= 1,00724 + 1,00862 - 2,01370 = 0,00216$ u

$E_l = \Delta mc^2 = 0,00216 . 1,66056 . 10^{-24} . (3 . 10^{10})^2 = 3,23 . 10^{-6}$ erg

hay một cách đơn giản : $E_l = 0,00216 . 931,5 = 2,01$ MeV.

Như vậy hạt nhân D có năng lượng liên kết : E_l = 2,01 MeV.

Đối với hạt nhân Heli (^4_2He) ta có E_l = 28,33 MeV

I.2.2.3. Năng lượng liên kết riêng và độ bền của hạt nhân

Chia năng lượng liên kết hạt nhân cho số nucleon trong hạt nhân ta được năng lượng liên kết trung bình đối với mỗi nucleon. Năng lượng này gọi là năng lượng liên kết riêng.

$$E_r = \frac{E_l}{A}$$

Ví dụ, năng lượng liên kết riêng :

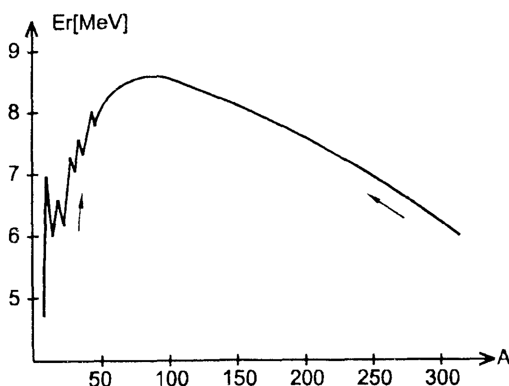
của ^2_1D bằng $\frac{2,01}{2} = 1,005$ MeV

của ^4_2He bằng $E_r = \frac{28,33}{4} = 7,08$ MeV

Năng lượng liên kết riêng càng lớn nghĩa là năng lượng của hạt nhân càng thấp thì hạt nhân càng bền.

Nếu biểu diễn trên một đồ thị năng lượng liên kết riêng hạt nhân theo số khối A (H.I.3) thì ta thấy rằng năng lượng liên kết riêng bắt đầu từ trị số không, ứng với hạt nhân ^1_1H với một proton duy nhất, tăng theo số khối A, đạt giá trị cực đại (ứng với A ≈ 56) rồi giảm dần đối với những hạt nhân

nặng. Ở khu vực những nguyên tố nhẹ ta thấy lần lượt xuất hiện những đỉnh cao đặc biệt, ứng với những hạt nhân có số chẵn proton và số chẵn nơtron như $^{4}_{2}He$, $^{8}_{4}Be$, $^{12}_{6}C$, $^{16}_{8}O$, $^{20}_{10}Ne$, những hạt nhân này có thể coi như là những hạt nhân trùng hợp của hạt nhân Heli $^{4}_{2}He$.



Hình 1.3 : Sự phụ thuộc năng lượng liên kết riêng vào số khối A

Hạt nhân này với 2 proton và 2 nơtron là một tập hợp vững bền đặc biệt. Vì vậy, nên trong hiện tượng phóng xạ cả tập hợp này được phóng ra khỏi hạt nhân, được gọi là hạt α. Nói chung, những hạt nhân có số chẵn proton và số chẵn nơtron bền hơn những hạt nhân có số lẻ proton và số chẵn nơtron hay ngược lại. Những hạt nhân này lại bền hơn những hạt nhân có số lẻ proton và số lẻ nơtron. Người ta giải thích đặc điểm này bằng trạng thái bão hòa spin khác nhau. Từ đồ thị ta thấy các hạt nhân có khối lượng trung bình bền vững hơn các hạt nhân nhẹ và các hạt nhân nặng. Người ta giải thích tính kém bền vững của các hạt nhân nhẹ bằng sức căng bề mặt nhỏ và các hạt nhân nặng bằng sức đẩy tĩnh điện giữa các điện tích dương. Theo nguyên lí bảo toàn năng lượng, khi một hệ hạt nhân có năng lượng liên kết nhỏ chuyển sang hệ hạt nhân có năng lượng liên kết lớn bao giờ cũng có sự giải phóng năng lượng. Từ đó ta thấy ngay rằng có hai khả năng khai thác năng lượng hạt nhân :

1. Phá vỡ hạt nhân nặng $^{235}_{92}U$, $^{239}_{94}Pu$, ... thành những hạt nhân trung bình. Năng lượng này thường được gọi là *năng lượng nguyên tử* (bom nguyên tử, lò phản ứng hạt nhân).

2. Tổng hợp các hạt nhân có năng lượng liên kết riêng lớn từ các hạt nhân nhẹ ($^{1}_{1}H$, $^{2}_{1}H$, $^{3}_{1}H$ ...). Năng lượng này thường được gọi là *năng lượng nhiệt hạch* (bom hiđrô).

I.2.3. SỰ BIẾN ĐỔI CÁC NGUYÊN TỐ VÀ HIỆN TƯỢNG PHÓNG XẠ TỰ NHIÊN

I.2.3.1. Hiện tượng phóng xạ

Năm 1896 nhà bác học Pháp Henri Becquerel (Hăngri Béccơren) khám phá ra rằng : những hợp chất của Uran luôn luôn phóng ra những tia đặc biệt có thể đi qua được giấy đen và tác dụng lên kính ảnh. Tính chất này được bà Marie Sklodowska Curie (Quyri) gọi là *tính phóng xạ*.

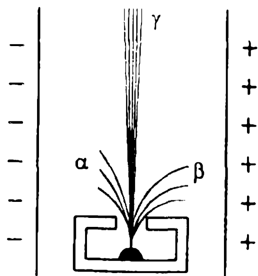
Tiếp tục công trình của Becquerel, năm 1899 bà Curie tìm thấy nguyên tố Thori cũng có tính phóng xạ. Bà Curie cũng chứng minh được là : cường độ phóng xạ của một nguyên tố chỉ phụ thuộc vào khối lượng hay số nguyên tử của nguyên tố đó trong hợp chất mà không phụ thuộc vào những yếu tố khác như : dạng hợp chất, nhiệt độ, áp suất ... Người ta nói *tính phóng xạ có tính nguyên tử*.

Cũng năm này, ông bà Pierre và Marie Curie (Pie và Mari Quyri) tìm ra được Poloni có tính phóng xạ mạnh gấp 400 lần Uran và ít lâu sau lại tìm ra Rađi có tính phóng xạ mạnh hơn Uran hàng triệu lần. Tiếp tục các công trình nghiên cứu của ông bà Curie người ta còn tìm ra nhiều nguyên tố phóng xạ tự nhiên khác, phần lớn là những nguyên tố ở cuối bảng tuần hoàn các nguyên tố.

I.2.3.2. Các tia phóng xạ

I.2.3.2.1. Bản chất tia phóng xạ

Nếu để một hợp chất của radi trong một hộp chì hở về phía trên và đặt hộp chì trong một điện trường (H.I.4) hay một từ trường, chùm tia phóng xạ tách ra, đi theo 3 hướng khác nhau.



Hình I.4 : Các tia phóng xạ

- *Tia* α đi lệch về phía bản cực âm, đó là một thông lượng các hạt nhân của Hêli $^{4}_{2}He^{++}$.

- *Tia* β đi lệch về phía bản cực dương, đó là một thông lượng các điện tử.

- *Tia* γ là một bức xạ điện từ có bước sóng rất nhỏ, từ 1 đến 10^{-2}Å .

I.2.3.2.2. Tác dụng của tia phóng xạ vào vật chất

Các tia phóng xạ được phóng ra từ chất phóng xạ với một vận tốc rất lớn. Với một động năng lớn, các tia phóng xạ có khả năng đi xuyên qua vật chất (khả năng đâm thâu). Ví dụ tia α có thể đi qua một lớp nhôm dày 1/100 mm hay một lớp không khí dày vài cm.

Khi các tia phóng xạ đi qua vật chất thì hầu như chúng chỉ gặp lớp vỏ nguyên tử mà ít khi gặp hạt nhân. Khi gặp lớp vỏ nguyên tử thì nguyên tử hoặc bị kích thích hoặc bị ion hóa. Hợp chất ZnS rất dễ bị kích thích khi được trộn lẫn với một lượng rất nhỏ chất phóng xạ ($^{238}_{90}Th$), phân tử bị kích thích và phát sinh ra hiện tượng huỳnh quang (làm sáng kim đồng hồ, làm máy đếm chớp ...).

Khi gặp tia phóng xạ, ôxi có khả năng phản ứng mạnh, ví dụ tác dụng với phân tử khác tạo thành ôzôn: $O_2 + 2O_2 = 2O_3$. Một hạt α duy nhất trên đường đi của nó qua không khí có thể làm ion hóa từ mười vạn đến ba mươi vạn nguyên tử O, N. Vì vậy các tia phóng xạ có khả năng làm không khí dẫn điện. Tia phóng xạ cũng có tác dụng lên kính ảnh. Chính vì tác dụng đó mà Becquerel đã khám phá ra hiện tượng phóng xạ. Khi gặp tế bào, tia phóng xạ gây ra sự phá hủy rất nguy hiểm. Tuy nhiên, vì khả năng đối kháng của các tế bào bình thường lớn hơn khả năng đối kháng của các tế bào yếu từ 4 đến 7 lần nên với một liều lượng nhỏ thích hợp người ta có thể sử dụng tia phóng xạ để chữa một số bệnh như làm giảm tốc độ phát triển của tế bào ung thư.

I.2.3.3. Định luật chuyển dịch phóng xạ Fajans, Soddy (Faian, Sôtđi)

Khi phóng ra các hạt α, β số điện tích hạt nhân Z của nguyên tố phóng xạ thay đổi nên có sự biến đổi nguyên tố. Định luật chuyển dịch phóng xạ được Fajans, Soddy tìm ra năm 1913.

Phóng xạ α : Vì hạt nhân ${}_2^4He$ (tia α) có A = 4, Z = 2 nên khi phóng xạ α số điện tích hạt nhân của nguyên tố phóng xạ giảm 2 đơn vị và số khối giảm 4 đơn vị, ta sẽ được một nguyên tố đứng trước nguyên tố ban đầu hai ô trong bảng tuần hoàn các nguyên tố.



$$ {}_Z^AX \rightarrow {}_2^4He + {}_{Z-2}^{A-4}Y $$

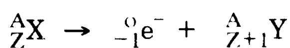


Ví dụ : $$ {}_{88}^{226}Ra \rightarrow {}_{86}^{222}Rn + {}_2^4He $$

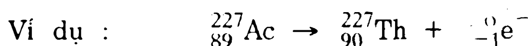
Phóng xạ β : Khi phóng xạ β, từ hạt nhân bắn đi một điện tử. Điện tử này xuất hiện do sự chuyển hóa từ một nơtron sang một proton : ${}_0^1n \rightarrow {}_1^1p + {}_{-1}^{0}e^-$

nên số khối A không đổi và số điện tích hạt nhân tăng một

đơn vị, ta được một nguyên tố đứng sau nguyên tố ban đầu một vị trí trong bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học.

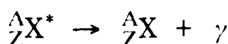


$$^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{0}_{-1}e^{-} + {}^{A}_{Z+1}Y$$

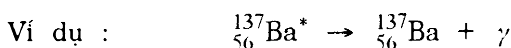


Ví dụ : $$^{227}_{89}Ac \rightarrow {}^{227}_{90}Th + {}^{0}_{-1}e^{-}$$

Phóng xạ γ. Trong quá trình phóng xạ α hoặc β, các hạt nhân thường bị kích thích. Khi chuyển về trạng thái có năng lượng thấp hơn, hạt nhân phát ra các photon có năng lượng rất lớn (λ rất nhỏ), bức xạ đó tạo nên tia γ. Phóng xạ γ như vậy là một hiệu ứng phụ trong quá trình phóng xạ α hoặc β. Phóng xạ γ không làm thay đổi số khối cũng như số điện tích hạt nhân nghĩa là không gây nên sự biến đổi nguyên tố.



$$^{A}_{Z}X^{*} \rightarrow {}^{A}_{Z}X + \gamma$$

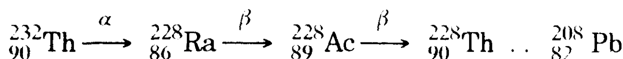


Ví dụ : $$^{137}_{56}Ba^{*} \rightarrow {}^{137}_{56}Ba + \gamma$$

I.2.3.4. Các họ phóng xạ

Trong quá trình phóng xạ, đa số các sản phẩm được tạo thành lại có tính phóng xạ. Vì vậy, sự phân hủy nối tiếp nhau tạo thành những dãy hay những *họ phóng xạ*. Nguyên tố cuối cùng của dãy là một đồng vị bền (Pb hay Bi).

Ví dụ :



$$^{232}_{90}Th \xrightarrow{\alpha} {}^{228}_{86}Ra \xrightarrow{\beta} {}^{228}_{89}Ac \xrightarrow{\beta} {}^{228}_{90}Th \;..\; {}^{208}_{82}Pb$$

Có 4 dãy phóng xạ chính, trong đó họ phóng xạ Neptuni là họ phóng xạ nhân tạo (đồng vị đầu dãy là $^{237}_{93}Np$ được điều chế bằng con đường nhân tạo).

Họ phóng xạ Thori : bắt đầu bằng đồng vị $^{232}_{90}Th$ và chấm dứt bằng đồng vị $^{208}_{82}Pb$ được gọi là *chì Thori*.

Các đồng vị trong họ có số khối :

$$A_{Th} = 4k + 0 \ (k = 58 \rightarrow 52)$$

Họ phóng xạ Neptuni : bắt đầu bằng đồng vị $^{237}_{93}Np$ và chấm dứt bằng đồng vị $^{209}_{83}Bi$.

Các đồng vị trong họ có số khối :

$$A_{Np} = 4k + 1 \ (k = 59 \rightarrow 52)$$

Họ phóng xạ Uran : bắt đầu bằng đồng vị $^{238}_{92}U$ và chấm dứt bằng đồng vị $^{206}_{82}Pb$ được gọi là *chì Uran*.

Các đồng vị trong họ có số khối :

$$A_U = 4k + 2 \ (k = 59 \rightarrow 51)$$

Họ phóng xạ Actini : bắt đầu bằng động vị $^{235}_{92}U$ được gọi là actino–uran (AcU) và chấm dứt bằng đồng vị $^{207}_{82}Pb$ được gọi là *chì Actini*.

Các đồng vị trong họ có số khối :

$$A_{Ac} = 4k + 3 \ (k = 58 \rightarrow 51)$$

***Bảng I.1.* : Bảng tóm tắt các họ phóng xạ**

Họ phóng xạ	Đồng vị xuất phát	Số khối A	Đồng vị bền cuối dãy
Thori	$^{232}_{90}Th$	$4k + 0 \ (k = 58 \rightarrow 52)$	$^{208}_{82}Pb$
Neptuni	$^{237}_{93}Np$	$4k + 1 \ (k = 59 \rightarrow 52)$	$^{209}_{82}Bi$
Uran	$^{238}_{92}U$	$4k + 2 \ (k = 59 \rightarrow 51)$	$^{206}_{82}Pb$
Actini	$^{235}_{92}U$	$4k + 3 \ (k = 58 \rightarrow 51)$	$^{207}_{82}Pb$

I.2.3.5. Động học các quá trình phóng xạ

I.2.3.5.1. Tốc độ và hằng số phóng xạ

Phản ứng phóng xạ (A → sản phẩm) là một phản ứng, thường được gọi chung là phản ứng đơn phân tử hay phản ứng bậc 1. Tốc độ phân rã phóng xạ của một mẫu chất phóng xạ tại một thời điểm nào đó tỉ lệ với khối lượng m tại thời điểm đó

$$v = -\frac{dm}{dt} = km \qquad (1)$$

ở đây k được gọi là *hằng số phóng xạ*, đối với mỗi nguyên tố phóng xạ, k không phụ thuộc điều kiện bên ngoài (nhiệt độ, áp suất ...).

Nếu gọi m_o là khối lượng ban đầu (t = 0) của nguyên tố phóng xạ, m_t là khối lượng còn lại ở thời điểm t và lấy tích phân hai vế của (1) :

$$\int_{m_o}^{m_t} -\frac{dm}{m} = \int_{o}^{t} k\,dt \text{ ta được : } \ln\frac{m_o}{m_t} = kt \qquad (1)$$

hay :

$$m_t = m_o \, . \, e^{-kt} \qquad (2)$$

Một cách tương tự ta cũng có : $N_t = N_o\, e^{-kt}$ trong đó N_o, N_t là số nguyên tử ở thời điểm t = 0 và t = t.

I.2.3.5.2. Chu kì bán hủy $T_{1/2}$

Thời gian cần thiết để một nửa khối lượng ban đầu của chất phóng xạ bị phân rã ($m_t = m_o/2$) gọi là *chu kì bán hủy* $T_{1/2}$.

Từ (1) ta có :

$$\ln 2 = k \, . \, T_{1/2}$$

hay

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0{,}693}{k}$$

Đối với Radi chẳng hạn với $k = 1{,}38.10^{-11}s^{-1}$ ta có

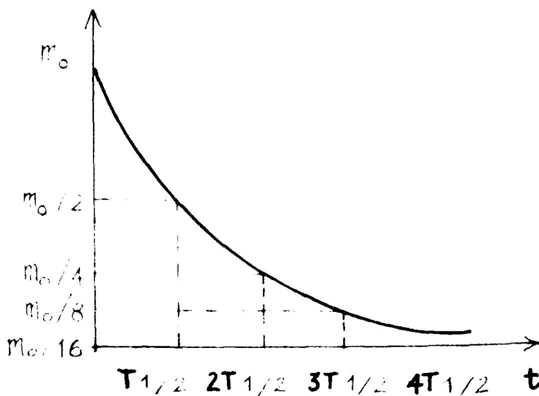
$$T_{1/2} = \frac{0,693}{1,38.10^{-11}} = 5,02.10^{10}s = 1590 \text{ năm}.$$

I.2.3.5.3. Cường độ phóng xạ

Cường độ phóng xạ cho biết số nguyên tử phân rã trong một đơn vị thời gian. Theo công ước mới thì đơn vị phóng xạ là Becquerel (Bq) :

1 Bq = 1 pr/s

Một gam radi mỗi giây phóng ra $3,7.10^{10}$ hạt α, do đó có cường độ phóng xạ là $3,7.10^{10}$ Bq.



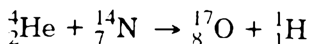
Hình I.5 : Sự phụ thuộc khối lượng m vào thời gian, t $m_t = m_o e^{-kt}$

I.2.4. SỰ BIẾN ĐỔI NHÂN TẠO CÁC NGUYÊN TỐ. HIỆN TƯỢNG PHÓNG XẠ NHÂN TẠO. PHẢN ỨNG HẠT NHÂN.

I.2.4.1. Nguyên tắc biến đổi nhân tạo các nguyên tố

Mỗi nguyên tố hóa học được đặc trưng bằng một số proton nhất định ở hạt nhân nguyên tử. Vì vậy, nếu muốn đổi nguyên tố này sang nguyên tố khác thì người ta phải làm thay đổi số proton trong hạt nhân.

Phản ứng biến đổi nhân tạo nguyên tố đã được Rutherford thực hiện đầu tiên năm 1919.



$${}_{2}^{4}He + {}_{7}^{14}N \rightarrow {}_{8}^{17}O + {}_{1}^{1}H$$

Trong phản ứng này hạt α được coi là viên đạn và hạt nhân nitơ được coi là hạt nhân bia.

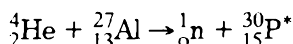
Những viên đạn thường dùng là nơtron ${}_{0}^{1}n$ và những hạt

nhân có số Z nhỏ như ${}_{1}^{1}H^{+}$, ${}_{1}^{2}H^{+}$, ${}_{2}^{4}He^{++}$ ... vì những hạt này dễ thâm nhập vào hạt nhân bia.

I.2.4.2. Hiện tượng phóng xạ nhân tạo

Đa số các nguyên tố mới, điều chế nhân tạo được là những nguyên tố không bền và có tính phóng xạ. Hiện tượng này được ông bà Joliot Curie và Irène Curie (Jôliô và Iren Quyri) phát hiện ra năm 1934 và được gọi là hiện tượng *phóng xạ nhân tạo.*

Khi bắn tia α vào Al, ông bà Curie thu được đồng vị phot-pho ${}_{15}^{30}P^{*}$:



$${}_{2}^{4}He + {}_{13}^{27}Al \rightarrow {}_{0}^{1}n + {}_{15}^{30}P^{*}$$

Đồng vị này là một đồng vị phóng xạ, phân hủy thành silic và positron :



$${}_{15}^{30}P^{*} \rightarrow {}_{14}^{30}Si + {}_{0}^{1}e^{+}$$

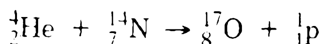
Sau đó, người ta điều chế ra hàng loạt các đồng vị phóng xạ khác nhau với nhiều ứng dụng trong khoa học.

I.2.4.3. Các loại phản ứng hạt nhân

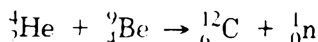
Tùy theo điều kiện phản ứng mà có những kết quả khác nhau. Người ta phân biệt 4 loại phản ứng hạt nhân : Phản ứng đơn giản, phản ứng phân tán, phản ứng phân hạch, phản ứng nhiệt hạch. Hai phản ứng cuối ta sẽ xét riêng, dưới đây ta xét hai phản ứng đầu :

1. Phản ứng đơn giản

Nếu hạt đạn có năng lượng nhỏ thì hạt này thường bị hấp thụ và từ hạt nhân bị oanh tạc bắn ra một hoặc hai hạt cơ bản. Những phản ứng của Rutherford và Chadwich tìm ra proton, nơtron là những thí dụ về các phản ứng đơn giản :



$${}_{2}^{4}He + {}_{7}^{14}N \rightarrow {}_{8}^{17}O + {}_{1}^{1}p$$



$${}_{2}^{4}He + {}_{4}^{9}Be \rightarrow {}_{6}^{12}C + {}_{0}^{1}n$$

Đến nay người ta đã thực hiện hàng nghìn phản ứng loại này.

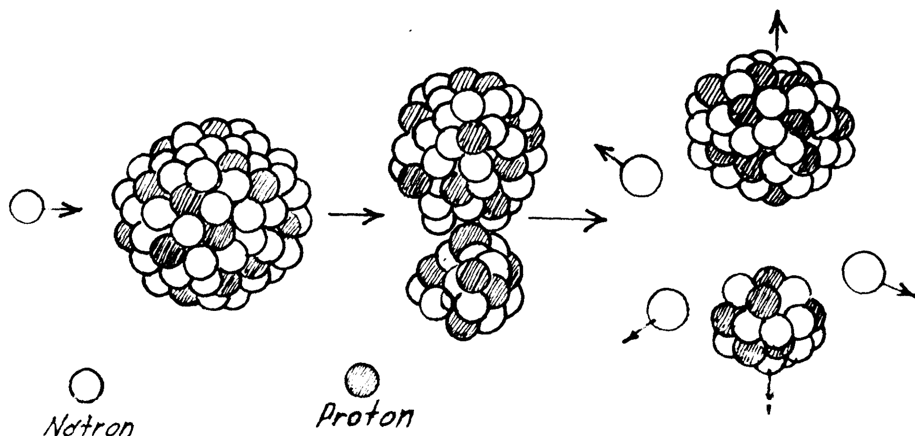
2. Phản ứng phân tán hạt nhân

Khi hạt đạn có năng lượng lớn (vài trăm MeV) thì từ hạt nhân bị oanh tạc bắn đi một số lớn các nucleon và các hạt nhân nhẹ. Ví dụ khi oanh tạc các hạt nhân $^{235,238}U$ bằng tia α có năng lượng khoảng 400 MeV người ta thấy xuất hiện tất cả các đồng vị có Z từ 25 đến 92.

I.2.4.4. Phản ứng phân hạch

Đặc điểm của phản ứng loại này là hạt nhân của nguyên tố bị oanh tạc ($_{92}U$, $_{94}Pu$, $_{90}Th$ ...) thường phân ra thành hai hạt nhân nhỏ hơn.

Khi cho nơtron chậm tác dụng vào hạt nhân $^{235}_{92}U$ thì trước hết xuất hiện sản phẩm trung gian $^{236}_{92}U$ không bền và hạt nhân này phân ra làm hai phần với những số khối khác nhau (ví dụ Kr và Ba, Sr và Xe, Br và La, ...), đồng thời giải phóng ra 2 hay 3 nơtron có thể tiếp tục tác dụng vào các hạt nhân ^{235}U khác gây ra phản ứng dây chuyền liên tiếp (H.I.6).

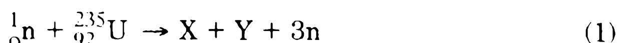


Hình I.6 : Phản ứng phân hạch

Vì năng lượng liên kết riêng của những sản phẩm được tạo thành lớn hơn năng lượng liên kết riêng của uran nên phản ứng phân hạch là một nguồn năng lượng vô cùng lớn. Người ta có thể sử dụng được nguồn năng lượng này nếu có sự điều khiển và khống chế phản ứng. Trong trường hợp ngược lại, nếu để phản ứng xảy ra một cách tự phát thì phản ứng dây chuyền sẽ sinh ra một sức nổ mãnh liệt. Dưới đây ta xét hai loại phản ứng đó.

I.2.4.4.1. Phản ứng phân hạch dây chuyền có điều khiển : lò phản ứng hạt nhân

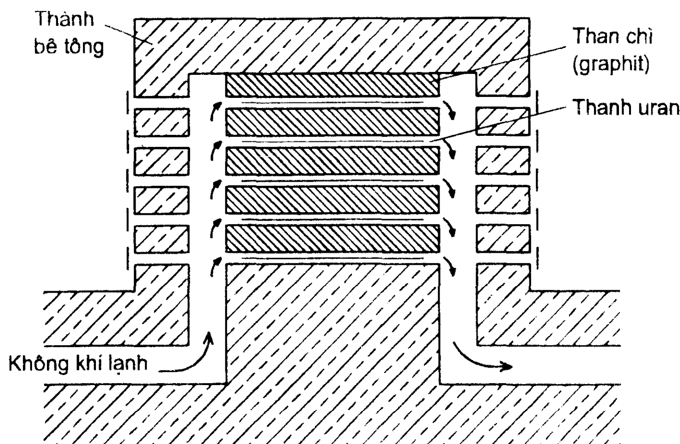
Trong phản ứng này người ta dùng uran tự nhiên (99,3% đồng vị ^{238}U, 0,7% đồng vị ^{235}U). Khi nơtron chậm tác dụng vào uran tự nhiên thì sẽ xảy ra hai phản ứng :



$$^{1}_{0}n + ^{235}_{92}U \rightarrow X + Y + 3n \quad (1)$$



$$^{1}_{0}n + ^{238}_{92}U \rightarrow ^{239}_{92}U \quad (2)$$

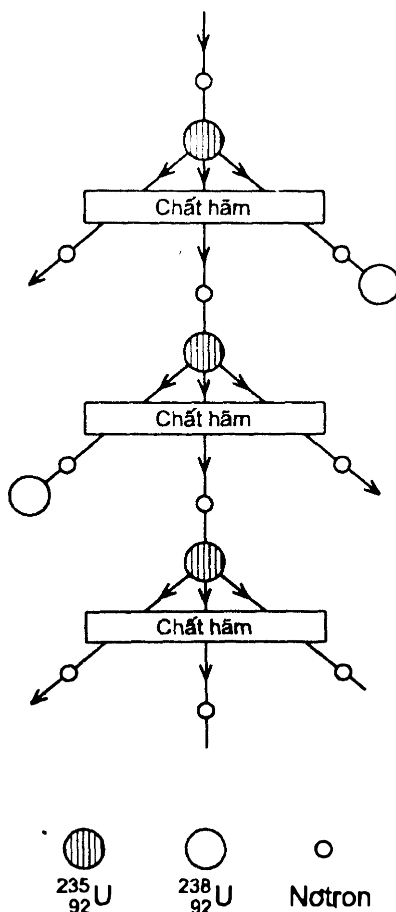


Hình I.7 : Lò phản ứng hạt nhân

Phản ứng (2) xảy ra dễ dàng nếu nơtron có năng lượng lớn, khoảng 25 eV và ngược lại, phản ứng (1) sẽ thuận lợi nếu nơtron có năng lượng thấp, khoảng 0,025 eV. Muốn cho nơtron được tạo thành (phản ứng 1) ít bị hấp thụ (phản ứng 2) người ta phải dùng chất hãm (graphit) để giảm động năng của nơtron xuống dưới 25 eV.

Phản ứng dây chuyền có điều khiển được thực hiện trong những *lò phản ứng hạt nhân* còn được gọi là *pin nguyên tử* (H.I.7).

Đối với các pin nguyên tử có một hằng số rất quan trọng gọi là **thừa số nhân k.** Nếu gọi n_1 là số nơtron được sử dụng trong một thế hệ phản ứng và n_2 là số nơtron còn lại (sau khi đã trừ số nơtron bị hấp thụ và thoát ra ngoài) có khả năng gây nên thế hệ phản ứng tiếp theo thì thừa số nhân k được tính theo hệ thức :



Hình I.8 : Phản ứng hạt nhân dây chuyền khống chế

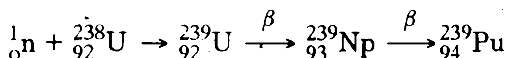
$$k = \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_{\text{tạo thành}}}{n_{\text{sử dụng}}}$$

Nếu k < 1 thì dây chuyền bị đứt và pin nguyên tử sẽ ngừng hoạt động.

Nếu k > 1 thì số nơtron sẽ tăng nhanh từ thế hệ phản ứng này đến thế hệ phản ứng khác và sẽ dẫn đến hiện tượng nổ.

Muốn cho lò phản ứng chạy đều thì k phải luôn luôn bằng 1. Để điều chỉnh số nơtron người ta thường dùng những thanh cađimi có thể được tự động đẩy vào hay kéo ra để hấp thụ các nơtron thừa. Trong số 3 nơtron được giải phóng, người ta sẽ điều chỉnh sao cho 2 nơtron bị hấp thụ hay thoát ra ngoài và chỉ để cho 1 nơtron tác dụng vào hạt nhân khác (H.I.8).

Pin nguyên tử là một nguồn năng lượng, đồng thời là một nguồn đồng vị và một nguồn nơtron rất lớn. Người ta sử dụng nguồn nơtron này trong các quá trình phóng xạ nhân tạo, đặc biệt là dùng để điều chế Plutoni (Pu, có thể dùng để chế bom nguyên tử). Plutoni được hình thành do tác dụng của nơtron với uran 238.



$${}_0^1n + {}_{92}^{238}U \rightarrow {}_{92}^{239}U \xrightarrow{\beta} {}_{93}^{239}Np \xrightarrow{\beta} {}_{94}^{239}Pu$$

I.2.4.4.2. Phản ứng phân hạch dây chuyền tự phát : bom nguyên tử

Ta đã biết uran tự nhiên là một hỗn hợp của hai đồng vị ^{235}U và ^{238}U trong đó ^{235}U chỉ chiếm khoảng 0,7%.

Vì đồng vị ^{238}U hấp thụ nơtron nên muốn phản ứng hạt nhân dây chuyền trở thành phản ứng nổ dưới hình thức bom nguyên tử thì người ta phải sử dụng ^{235}U nguyên chất, nghĩa là phải tách ^{235}U ra khỏi hỗn hợp. Khó khăn chủ yếu của việc sản xuất vũ khí hạt nhân là vấn đề đó.

Vì đó là hai đồng vị của cùng một nguyên tố, có tính chất hóa học giống nhau nên việc tách hai đồng vị này gặp nhiều khó khăn.

Người ta thường dùng phương pháp khuếch tán qua thành xốp dựa trên định luật Graham :

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}}$$

(v = vận tốc, M là phân tử khối của chất khí khuếch tán) để tách hai đồng vị trên dưới dạng hợp chất UF_6.

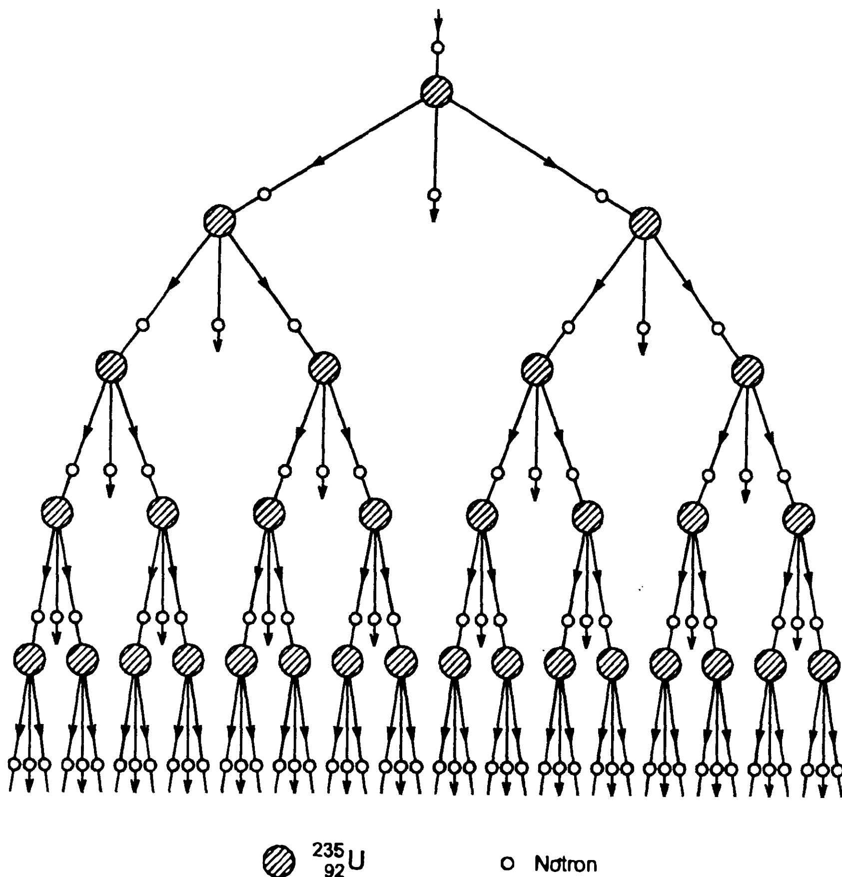
Mới đây, có nơi người ta cũng đã sử dụng phương pháp điện từ dựa trên nguyên tắc của khối phổ kí để tách hai đồng vị đó. Vì plutoni cũng có tính chất phân hạch giống uran 235 nên người ta cũng đã sử dụng plutoni để điều chế bom nguyên tử. Ta cũng đã biết, muốn sản xuất plutoni người ta sử dụng nơtron trong lò phản ứng hạt nhân oanh tạc vào hạt nhân uran 238. Bằng cách này, plutoni dễ điều chế dưới dạng nguyên chất hơn uran 235. Tuy nhiên cách sản xuất plutoni bằng phương pháp này có nhược điểm căn bản là sự hạn chế về mặt hiệu suất.

Đối với phản ứng tự phát, người ta cũng phải xét đến thừa số nhân k, nghĩa là phải xét đến quan hệ giữa số nơtron tạo thành trong khối uran và số nơtron bị mất bằng cách thoát ra ngoài. Vì số nơtron xuất hiện do phản ứng phân hạch (trong khối uran) tăng cùng thể tích của khối uran và số nơtron bị mất (thoát ra ngoài) tỉ lệ với diện tích mặt ngoài của khối nên thừa số nhân k phụ thuộc vào tương quan giữa thể tích và diện tích mặt ngoài của khối uran.

Nếu $k < 1$ thì khối uran trở nên không nguy hiểm.

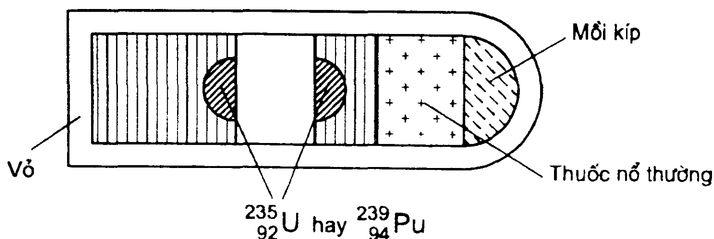
Nếu $k > 1$ thì số nơtron tăng nhanh và phản ứng dây chuyền dẫn đến hiện tượng nổ với một năng lượng được giải phóng rất lớn (H.I.9).

Hình I.10 là sơ đồ một quả bom nguyên tử. Lượng uran 235 nguyên chất có khối lượng vài chục kilogam được chia làm



Hình 1.9 : Phản ứng phân hạch dây chuyền tự phát

nhiều mảnh để tách riêng (diện tích mặt ngoài lớn, số nơtron thoát ra ngoài lớn) : k < 1 quả bom không nguy hiểm. Khi các khối chập làm một, diện tích mặt ngoài giảm, thừa số k sẽ lớn hơn 1 và sẽ có hiện tượng nổ. Sự làm chập các khối có thể được thực hiện bằng một kíp nổ và một khối thuốc nổ thông thường.



Hình 1.10 : Sơ đồ bom nguyên tử

I.2.4.5. Phản ứng nhiệt hạch

Ta đã biết, năng lượng hạt nhân còn có thể được khai thác bằng con đường tổng hợp các hạt nhân nhẹ có năng lượng liên kết riêng lớn (thường là ^4_2He) từ các hạt nhân đơn giản (thường là ^1_1H, ^2_1H, ^3_1H)

Dưới đây là một số phản ứng tổng hợp quan trọng :



$$^2_1H + {}^2_1H \rightarrow {}^4_2He + \gamma + 23{,}3 \text{ MeV} \quad (1)$$



$$^3_1H + {}^1_1H \rightarrow {}^4_2He + \gamma + 19{,}7 \text{ MeV} \quad (2)$$



$$^3_1H + {}^2_1H \rightarrow {}^4_2He + {}^1_0n + \gamma + 17{,}6 \text{ MeV} \quad (3)$$

Trong đó phản ứng (3) xảy ra nhanh và dễ dàng nhất.

Các phản ứng tổng hợp này chỉ có thể xảy ra khi các hạt tương tác có một động năng rất lớn. Muốn thế người ta phải thực hiện các phản ứng này ở một nhiệt độ rất cao (khoảng chục triệu độ), vì vậy phản ứng này gọi là *phản ứng nhiệt hạch.*

Hiện nay phản ứng nhiệt hạch mới thực hiện được dưới dạng nổ (bom H). Muốn chế bom Hiđro người ta bọc quả bom A (bom nguyên tử) bằng một hỗn hợp đồng vị của hiđro. Sau khi quả bom A nổ, nhiệt độ có thể lên tới hàng trăm triệu độ. Ở nhiệt độ này, phản ứng tổng hợp sẽ được thực hiện và nhiệt

độ còn tăng lên gấp nhiều lần. Sức nổ của bom loại này có thể gấp nghìn lần sức nổ của bom nguyên tử.

Nếu người ta bọc quả bom đó bằng đồng vị uran 238 thì năng lượng giải phóng còn có thể lớn hơn nhiều vì những nơtron có năng lượng lớn (≈ 1,1 MeV) có thể làm nổ cả uran 238. Vì lần lượt xảy ra 3 phản ứng : phân hạch ^{235}U, tổng hợp, phân hạch ^{238}U nên loại bom này được gọi là bom phân chia –tổng hợp–phân chia (fission–fusion–fission).

Nếu bom H lại được bọc bằng lớp Côban bền $^{59}_{27}Co$ thì do tác dụng của nơtron, Côban bền này biến thành đồng vị phóng xạ $^{60}_{27}Co$ và tính nguy hiểm của loại bom này (do tia γ) tăng lên một cách khủng khiếp (bom Côban).

Hiện nay người ta chưa thành công trong việc sử dụng nguồn năng lượng tổng hợp hạt nhân vào mục đích hòa bình phục vụ đời sống. Một trong những nhiệm vụ quan trọng nhất của khoa học hiện tại là nghiên cứu tìm cách sử dụng nguồn năng lượng này không dưới dạng nổ mà dưới dạng một quá trình tuần tự và điều khiển được trong những lò phản ứng nhiệt hạch.

Vấn đề nhiên liệu

Đơn giản nhất là sử dụng đơtêri $^{2}_{1}H$. Muốn sản xuất đơtêri hiện tại người ta dùng phương pháp điện phân nước biển. Trong nước có nước nặng D_2O, khi điện phân thì H_2O bị điện phân trước còn D_2O tụ lại ở đáy bình. Nếu tiếp tục điện phân ta được D_2. Nguồn đơtêri như vậy là vô tận. Nếu phản ứng tổng hợp thực hiện được thì về mặt hiệu quả nhiệt, một lít nước tương đương với 400 lít dầu hỏa và đơtêri sản xuất bằng phương pháp điện phân chưa đắt bằng 1% giá than.

Vấn đề nhiệt độ

Khó khăn chủ yếu trong việc thực hiện phản ứng nhiệt hạch

trong lò phản ứng nhiệt hạt nhân vẫn là vấn đề nhiệt độ: thực hiện một nhiệt độ cao hàng chục triệu độ mà không được dùng bom nguyên tử.

Chế tạo lò phản ứng bằng những nguyên liệu có sức chịu đựng lớn và cô lập lớp platma có nhiệt độ hàng chục triệu độ bên trong lớp vỏ lò. Vì platma gồm những phần tử tích điện nên từ những năm 50 nhà vật lí Andrei Sakharôp đã nghĩ đến việc sử dụng một từ trường cực mạnh tạo thành một bức thành vô hình ngăn cách platma với vỏ lò phản ứng ("platma có thể được giam trong một chai từ"). Trong vài năm qua, một số trung tâm nghiên cứu đã đạt được một số kết quả trong việc thực hiện phát kiến đó.

Phản ứng tổng hợp lạnh

Ngoài phản ứng nhiệt hạch, chính Sakharôp cũng đã đưa ra phát kiến cho rằng có thể thực hiện được phản ứng tổng hợp ở nhiệt độ thường bằng cách sử dụng hạt muyon âm làm xúc tác. Hướng này cũng đang được nghiên cứu.

Vì trữ lượng than đá, dầu hỏa, uran bị hạn chế, vì phản ứng phân hạch gây nhiều ô nhiễm môi trường và ngược lại, nguồn đơtêri trong tự nhiên vô cùng lớn nên phản ứng tổng hợp hạt nhân sẽ là nguồn cung cấp năng lượng cho thế giới trong tương lai.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. a. Electron – vôn (eV) là năng lượng của điện tử có được khi chuyển động qua đoạn đường có hiệu điện thế U = 1V. Hãy tính năng lượng đó ra erg và J.

b. Áp dụng hệ thức tương đối Einstein hãy tính năng lượng tương ứng với một đơn vị khối lượng nguyên tử (1u) ra erg, J và MeV.

2. Hãy viết hai phương trình phản ứng hạt nhân trong đó người ta khám phá ra các nucleon : nơtron và proton.

3. Hãy nêu giả thuyết của Nikedi Yukawa về lực liên kết hạt nhân. Viết phương trình biến đổi qua lại giữa proton và nơtron (theo giả thuyết đó).

4. Bán kính hạt nhân của nguyên tử có số khối A được tính gần đúng theo hệ thức : $R = k\,A^{1/3}$ với $k = 1{,}5.10^{-15}$m. Hãy tính khối lượng riêng của hạt nhân.

5. Hạt nhân Liti có khối lượng m = 7,01601 u. Hãy tính năng lượng liên kết riêng của hạt nhân Liti. Cho biết : m (nơtron) = 1,00862 u ; m (proton) = 1,00724 u.

6. Các nguyên tố sẽ biến đổi thế nào khi phóng xạ α, khi phóng xạ β, khi phóng xạ γ. Hãy bổ sung các phương trình phản ứng phóng xạ sau đây :



$${}^{226}_{88}Ra \xrightarrow{\alpha} ? \qquad {}^{239}_{92}U \xrightarrow{\beta} ?$$

7. Một chất phóng xạ có chu kì bán hủy $T_{1/2}$ = 30 năm. Hỏi trong bao lâu 99,9% số nguyên tử của chất đó bị phân hủy phóng xạ?

I.3. THUYẾT LƯỢNG TỬ PLANCK VÀ ĐẠI CƯƠNG VỀ CƠ HỌC LƯỢNG TỬ

I.3.1. THUYẾT LƯỢNG TỬ PLANCK (PLĂNG, 1900)

I.3.1.1. Bức xạ điện từ và đại cương về quang phổ

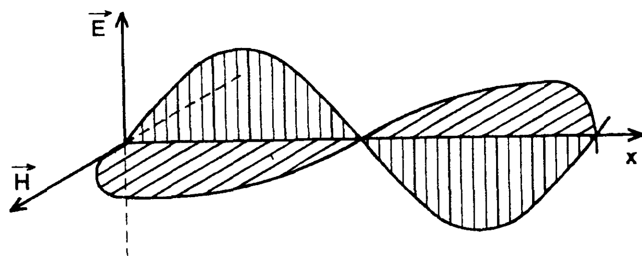
I.3.1.1.1. Bức xạ điện từ

Theo *thuyết điện từ* của Maxwell (Maxcen) thì mỗi biến thiên của điện trường đều làm phát sinh một từ trường và ngược lại, mỗi biến thiên của từ trường đều làm xuất hiện một điện trường trong không gian xung quanh.

Vì vậy, khi một điện tích dao động với tần số ν thì sẽ làm xuất hiện một điện trường và một từ trường biến thiên cùng tần số ν. Trường tổng hợp của điện trường và từ trường được gọi là *trường điện từ*.

Chính Maxwell đầu tiên đã tiên đoán rằng, sóng điện từ với những tần số thích hợp phải đồng nhất với ánh sáng thấy được. Điều đó có nghĩa là *ánh sáng có bản chất là sóng điện từ*.

Trong sóng điện từ, điện trường $\vec{E}$ và từ trường $\vec{H}$ luôn luôn có phương vuông góc với nhau và vuông góc với phương truyền của sóng điện từ (H.I. 11).



Hình I.11 : Sóng điện từ

Quãng đường mà sóng điện từ chuyển dời được trong một chu kì T được gọi là *bước sóng* hay *độ dài sóng* λ. Nếu gọi c là vận tốc truyền sóng ta có hệ thức :

$$\lambda = c.T = \frac{c}{\nu} = \frac{1}{\bar{\nu}}$$

ν[Hz] là *tần số* tức là số chu kì trong một giây (s^{-1})

$$\bar{\nu}[cm^{-1}] = \frac{1}{\lambda\,[cm]}$$ được gọi là *số sóng*

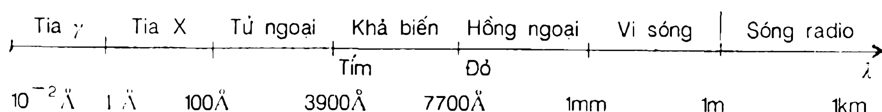
Sóng radio, vi sóng, bức xạ hồng ngoại (IR), ánh sáng nhìn thấy (bức xạ khả kiến, VIS), bức xạ tử ngoại (UV), tia rơngen (X), tia γ đều là những sóng điện từ. Chúng có bản chất giống nhau, chỉ khác nhau về độ lớn của bước sóng λ.

Trong phổ sóng điện từ trên thì chỉ một miền hẹp (có bước sóng nằm trong khoảng từ 3900Å đến 7700Å) có thể thu nhận

được bằng mắt. Bức xạ miền này được gọi là *bức xạ khả kiến* hay ánh sáng nhìn thấy (thường gọi là ánh sáng). Miền khả kiến lại chia ra làm 7 miền nhỏ với màu sắc khác nhau. Nếu đi từ miền bước sóng ngắn đến miền bước sóng dài ta có các miền : tím, chàm, lam, lục, vàng, cam, đỏ.

Nối tiếp với phần tím (tử) của miền khả kiến về phía bước sóng ngắn là miền bức xạ *tử ngoại (UV). Tia γ, tia rơngen (tia X)* là những bức xạ điện từ có bước sóng rất ngắn.

Nối tiếp với phần đỏ (hồng) của miền khả kiến về phía bước sóng dài là miền *bức xạ hồng ngoại (IR).* Tiếp theo miền hồng ngoại là miền *vi sóng* và sau đó là *sóng radio* (vô tuyến truyền thanh).



I.3.1.1.2. Đại cương về quang phổ

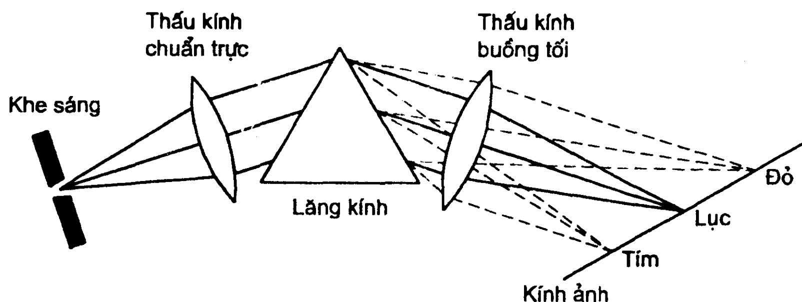
Một cách đại cương, người ta phân biệt hai loại quang phổ : *quang phổ phát xạ và quang phổ hấp thụ.*

Quang phổ phát xạ

Khi cung cấp năng lượng cho một chất rắn hay một chất khí thì những chất này sẽ phát ra bức xạ. Khi cho bức xạ qua một máy quang phổ (máy quang phổ phát xạ) thì người ta thu được quang phổ của chất đó. Quang phổ thu được gọi là quang phổ phát xạ. Nói chung, quang phổ phát xạ là quang phổ thu được khi phân li bức xạ của một vật thể tự phát quang.

Hình I.12 là sơ đồ của một máy quang phổ phát xạ lăng kính. Thông thường người ta dùng chùm bức xạ thanh mảnh bằng cách sử dụng một chắn sáng có một khe nhỏ đặt trước lăng kính. Trước khi vào lăng kính bức xạ được qua một thấu

kính hội tụ (thấu kính chuẩn trực). Thấu kính này đặt sao cho tiêu điểm nằm trùng với khe sáng. Vì vậy sau thấu kính ta được những chùm bức xạ song song.



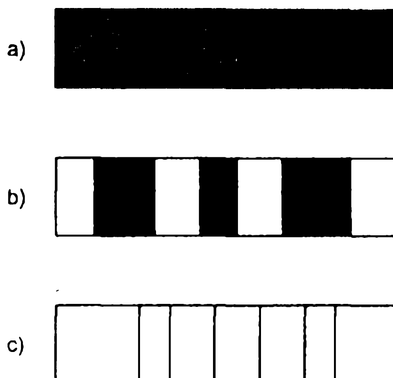
Hình 1.12 : sơ đồ máy quang phổ phát xạ và phổ ánh sáng khả kiến

Sau khi qua lăng kính, những chùm bức xạ này được phân li theo bước sóng (vì chiết suất n phụ thuộc vào λ) nghĩa là những màu sắc hay những bức xạ có bước sóng khác nhau sẽ đi theo những phương khác nhau. Một thấu kính hội tụ thứ hai được gọi là thấu kính buồng tối đặt sau lăng kính sẽ hội tụ các chùm sáng với bước sóng khác nhau tại những vị trí khác nhau trên tiêu diện của thấu kính. Những bức xạ có cùng bước sóng sẽ hội tụ tại cùng một vị trí (trên kính mờ hay trên kính ảnh). Vì khe sáng có hình chữ nhật hẹp nên trên tiêu diện của thấu kính buồng tối, ứng với mỗi bước sóng trên ta thu được một vạch phổ.

Trong trường hợp chùm bức xạ được phân li gồm tất cả các bước sóng trong một miền nào đó, phổ thu được là một dải (băng) liên tục và được gọi là *phổ liên tục*. Trong trường hợp chùm bức xạ được phân li chỉ gồm những bức xạ với những bước sóng xác định, gián đoạn λ_1, λ_2, λ_3 ... trên phổ sẽ xuất hiện những vạch ứng với những bước sóng trên. Phổ thu được khi đó được gọi là *phổ vạch*.

Trong trường hợp trung gian, phổ gồm nhiều đám vạch nằm sít với nhau tạo thành những băng hẹp nằm cách biệt nhau, phổ thu được gọi là *phổ đám*.

Phổ liên tục thường thu được khi vật thể được nung nóng là một chất rắn. Phổ của ánh sáng nhìn thấy là một ví dụ về phổ liên tục.



Hình I.13 : a. Phổ liên tục, b. Phổ đám, c. Phổ vạch

Nếu chất kích thích ở trạng thái khí thì ta thu được phổ không liên tục. Phổ này có thể là phổ vạch hay phổ đám. Nói chung ta thu được phổ vạch khi chất khí ở trạng thái nguyên tử, vì vậy phổ vạch còn được gọi là *phổ nguyên tử*. Nếu chất khí ở trạng thái phân tử thì phổ thu được thường là phổ đám, vì vậy phổ đám còn được gọi là *phổ phân tử*.

Quang phổ hấp thụ

Khi bức xạ liên tục từ một nguồn sáng qua một chất khí, lỏng hay rắn và sau đó được phân li thành phổ thì trên nền của phổ liên tục ta sẽ quan sát thấy những vạch hấp thụ tối (tại chỗ đó bức xạ đã bị hấp thụ). Quang phổ thu được gọi là *quang phổ hấp thụ*.

Theo định luật Kirchoff (Kiêcxôp, 1824 – 1887) thì các nguyên tử hấp thụ đúng những bước sóng mà chúng có khả năng phát xạ.

Khi được kích thích, nguyên tử hiđro chẳng hạn sẽ phát ra những bức xạ với những bước sóng :

λ = 6562,78Å (vạch $H\alpha$)

λ = 4861,33Å (vạch $H\beta$)

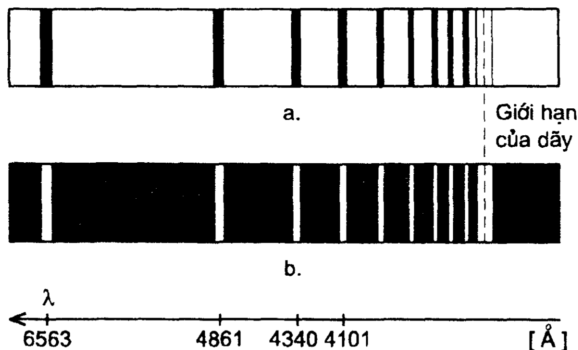
λ = 4340,5Å (vạch $H\gamma$)

λ = 4101,74Å (vạch $H\delta$)

...

ứng với mỗi bước sóng này ta sẽ có một vạch trên phổ phát xạ của hiđro (H.I.14a).

Ngược lại, khi cho chùm bức xạ liên tục (nguồn ngoài) qua hiđro thì hiđro sẽ hấp thụ những bức xạ tại những bước sóng trên. Ứng với mỗi bức xạ này ta được một vạch tối trên quang phổ hấp thụ của hiđro (H.I. 14b).



Hình I.14 : a. Phổ phát xạ, b. Phổ hấp thụ của hiđro (dãy Balmer)

I.3.1.2. Thuyết lượng tử Planck (Plăng, 1900)

Một vật rắn được đốt nóng sẽ phát ra bức xạ, phổ thu được gọi là phổ bức xạ nhiệt.

Bức xạ nhiệt phát ra là do chuyển động dao động của các hạt tích điện (ion, điện tử, ...) ở các vật thể được đốt nóng. Để giải thích phổ bức xạ nhiệt, năm 1900 Max Planck (Plăng) đã đưa ra thuyết lượng tử gọi là thuyết lượng tử Planck.

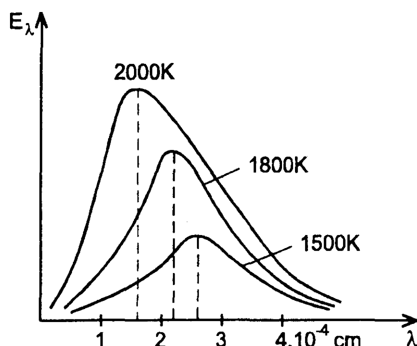
Một dao động tử dao động với tần số ν chỉ có thể bức xạ hay hấp thụ năng lượng từng đơn vị gián đoạn, từng lượng nhỏ một, nguyên vẹn, gọi là lượng tử năng lượng ε, lượng tử năng lượng này tỉ lệ với tần số ν của dao động tử.

$$\varepsilon = h.\nu$$

$h = 6{,}625.10^{-34}$ J.s được gọi là hằng số Planck hay lượng tử tác dụng.

Vì năng lượng của dao động tử phát ra hay hấp thụ dưới dạng năng lượng bức xạ nên thuyết lượng tử Planck cũng có nghĩa là :

Ánh sáng hay bức xạ nói chung gồm những lượng tử năng lượng $\varepsilon = h.\nu$ *phát đi từ nguồn sáng.*



Hình I.15 : Sự phân bố năng lượng trên phổ bức xạ nhiệt

Vì vậy thuyết lượng tử Planck còn được gọi là *thuyết lượng tử ánh sáng*.

I.3.1.3. Tính nhị nguyên : sóng – hạt của ánh sáng

I.3.1.3.1. Tính hạt của ánh sáng

Theo thuyết lượng tử về ánh sáng thì ánh sáng gồm những lượng tử năng lượng $\varepsilon = h.\nu$ phát đi từ nguồn sáng.

Năm 1903, Einstein tìm ra hệ thức $E = m.c^2$ liên hệ giữa năng lượng E và khối lượng m của một vật thể bất kì. Theo hệ thức này thì ứng với một năng lượng bằng lượng tử năng lượng $\varepsilon = h.\nu$, ánh sáng cũng có một khối lượng $m = \frac{h.\nu}{c^2}$. Từ

đó người ta nói đến *tính hạt* của ánh sáng.

Trên cơ sở của thuyết hạt về ánh sáng, năm 1905 Einstein đã đưa ra phương trình Einstein :

$$h\nu = E_o + \frac{1}{2}m v^2$$

giải thích có kết quả hiệu ứng quang điện. Trong phương trình trên : $h.\nu$ là năng lượng của hạt ánh sáng chiếu vào bề mặt kim loại, E_o là năng lượng cần thiết để tách điện tử khỏi bề mặt kim loại, thường được gọi là *công bứt điện tử,* $\frac{1}{2}.m.v^2$ là động năng của điện tử bắn ra. Muốn có hiệu ứng quang điện thì năng lượng của hạt ánh sáng chiếu vào kim loại ít nhất là phải bằng E_o. Gọi ν_o là tần số tối thiểu của hạt ánh sáng chiếu vào ta sẽ có $\nu_o = \frac{E_o}{h}$, ν_o được gọi là *ngưỡng quang điện.*

Thuyết lượng tử ánh sáng đã được Planck đưa ra từ năm 1900 và tính hạt của lượng tử ánh sáng được suy ra một cách tự nhiên từ hệ thức tương đối của Einstein. Thuyết lượng tử hay thuyết hạt ánh sáng như vậy chỉ là một, do sự phát minh và đóng góp của hai nhà bác học lỗi lạc là Planck và Einstein. Một cách cụ thể hơn, thuyết lượng tử ánh sáng có thể phát biểu như sau.

Ánh sáng là một thông lượng các hạt vật chất chuyển động gọi là photon, có một năng lượng bằng lượng tử năng lượng $\varepsilon = h.\nu$, trong đó ν là tần số *của ánh sáng.*

Khối lượng chuyển động (khối lượng tương đối tính) của photon :

$$m = \frac{h.\nu}{c^2} = \frac{h}{c\lambda}$$

Theo hệ thức tương đối của Einstein

$$m_v = \frac{m_o}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

hay

$$m_o = m_v \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

Đối với chính ánh sáng thì v = c nên

$$m_o = m_v \sqrt{1 - \frac{c^2}{c^2}} = m_v.0 = 0$$

Như vậy, khối lượng nghỉ m_o của hạt ánh sáng bằng không (không có hạt ánh sáng không chuyển động).

Theo thuyết lượng tử ánh sáng thì màu sắc phụ thuộc vào năng lượng của photon $\varepsilon = h.\nu$ nghĩa là phụ thuộc vào tần số của ánh sáng và cường độ ánh sáng phụ thuộc vào số photon trong chùm sáng.

I.3.1.3.2. Tính nhị nguyên của ánh sáng

Cuối thế kỉ 17, nhà bác học Hà lan Huygens (Huyghen) – người đầu tiên nghiên cứu về bản chất của ánh sáng – trong một công trình được gọi là "khảo luận về ánh sáng" (viết năm 1678, công bố năm 1690) đã đưa ra thuyết sóng về ánh sáng. Theo thuyết này, ánh sáng được coi như một xung đàn hồi lan truyền trong một môi trường đặc biệt gọi là "ête" lấp đầy toàn bộ không gian và thấm được vào các chất. Như vậy thuyết sóng này đã hình dung sóng ánh sáng trong "ête" giống như sóng âm trong không khí.

Sau đó ít lâu, cũng vào thế kỉ 17 Newton (Niutơn) đưa ra thuyết hạt về ánh sáng đối lập với thuyết sóng của Huygens. Theo Newton, ánh sáng gồm những hạt vật chất, phát sinh từ

nguồn sáng chuyển động thẳng trong môi trường đồng chất và tuân theo các định luật của cơ học.

Vì có hai thuyết đối lập nên thời gian này đã xảy ra một sự tranh cãi gay gắt về bản chất sóng hay hạt của ánh sáng.

Đầu thế kỷ 19, Fresnel (Fretnen) nhà bác học Pháp, dựa trên quan điểm về sóng ánh sáng giải thích có kết quả hiện tượng nhiễu xạ, giao thoa ánh sáng và kết thúc cuộc tranh cãi trên về ánh sáng. Tuy nhiên quan điểm về sóng ánh sáng trong môi trường "ête" đã gặp ngay khó khăn khi hiện tượng phân cực ánh sáng cho biết ánh sáng là một sóng ngang (1817) và mặt khác, trên thực tế, các sóng đàn hồi ngang chỉ có thể lan truyền trong vật rắn.

Sau đó ít lâu, trong việc đi sâu nghiên cứu về những hiện tượng điện từ, năm 1865 nhà vật lí học Maxwell (Macxoen) đã chứng minh rằng các trường điện từ biến thiên lan truyền trong không gian với vận tốc của ánh sáng. Từ đó Maxwell đã đồng nhất ánh sáng với sóng điện từ và xây dựng nên thuyết sóng điện từ về ánh sáng. Từ đấy đến đầu thế kỉ 20 người ta vẫn coi ánh sáng là sóng điện từ truyền đi trong không gian có phương vuông góc với trường điện từ.

Bản chất sóng điện từ của ánh sáng được chứng minh một cách vững chắc bằng hiện tượng nhiễu xạ, giao thoa. Tuy nhiên, thuyết sóng ánh sáng hoàn toàn không giải thích được những định luật về hiệu ứng quang điện, hiệu ứng Compton (Comtơn).

Sau đó (1903 - 1905), Einstein phát triển thuyết lượng tử năng lượng của Planck thành thuyết hạt về ánh sáng. Theo thuyết này, ánh sáng gồm những photon với một năng lượng $\varepsilon = h.\nu$ và với một khối lượng tương đối tính $m = \frac{h}{c\lambda}$, phát sinh từ nguồn sáng và truyền theo mọi chiều trong không gian. Hiệu ứng quang điện, hiệu ứng Compton đã củng cố vững chắc cho thuyết hạt.

Đến đây, trong khoảng 20 năm đầu của thế kỉ của chúng ta lại xảy ra cuộc tranh cãi gay gắt về bản chất sóng – hạt của ánh sáng. Những người bênh vực thuyết hạt cố gắng giải thích tính sóng của ánh sáng (nhiễu xạ, giao thoa) bằng thuyết lượng tử. Những người bênh vực thuyết sóng cố gắng giải thích tính hạt của ánh sáng (hiệu ứng quang điện, hiệu ứng Compton) bằng thuyết sóng điện từ. Tuy nhiên, tất cả những cố gắng này đều đi đến thất bại.

Năm 1924 Louis De Broglie (Lui Đờ Brơi), nhà vật lí học Pháp đã thống nhất thuyết hạt và thuyết sóng, chấm dứt cuộc tranh cãi về bản chất sóng – hạt của ánh sáng. Theo De Broglie, chính thuyết hạt về ánh sáng cũng đã thừa nhận tính chất sóng vì theo thuyết này, hạt ánh sáng có năng lượng được tính theo hệ thức $\varepsilon = h.\nu$, trong đó có chứa tần số ν – một đại lượng đặc trưng cho bản chất sóng. Bởi vậy, không thể đơn thuần coi ánh sáng là hạt mà còn phải thừa nhận tính chất sóng của ánh sáng, điều đó có nghĩa là ánh sáng vừa có tính sóng vừa có tính hạt.

Ta sẽ thấy tính nhị nguyên (sóng – hạt) không chỉ là tính chất riêng của ánh sáng mà những hạt vật chất khác như điện tử, proton, nơtron, ... khi gặp những mạng lưới tinh thể với kích thước thích hợp cũng gây ra hiện tượng nhiễu xạ, giao thoa chẳng khác gì tia X, một bức xạ điện từ. Tính chất nhị nguyên sóng – hạt là một tính chất chung của vật chất.

I.3.2. ĐẠI CƯƠNG VỀ CƠ HỌC LƯỢNG TỬ

I.3.2.1. Sóng vật chất De Broglie

Ta đã biết, ánh sáng có tính chất nhị nguyên : sóng – hạt – tính chất sóng của ánh sáng thể hiện trong các hiện tượng nhiễu xạ giao thoa.

– tính chất hạt của ánh sáng thể hiện trong các hiệu ứng quang điện, hiệu ứng Compton.

Giữa khối lượng m (đặc trưng cho tính chất hạt) của photon và bước sóng λ (đặc trưng cho tính chất sóng) của sóng điện từ có hệ thức :

$$\lambda = \frac{h}{mc}$$

Xuất phát từ những đặc điểm của điện tử trong nguyên tử, năm 1924 Louis de Broglie (Lui Đờ Brơi), nhà vật lí học Pháp đã mở rộng quan điểm về sự thống nhất giữa tính sóng và tính hạt của ánh sáng cho các hạt vật chất khác, đưa ra khái niệm sóng vật chất và hệ thức cơ bản của nó, đặt nền móng cho một ngành cơ học mới được gọi là cơ học sóng hay cơ học lượng tử.

Theo giả thuyết De Broglie : *Sự chuyển động của mọi hạt vật chất có khối lượng (tương đối tính) m và vận tốc v đều liên kết với một sóng có bước sóng λ được xác định theo hệ thức :*

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

h = hằng số Planck = $6,625.10^{-34}$J.s

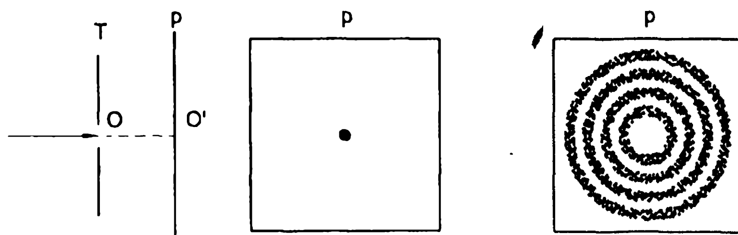
Về nguyên tắc, hệ thức De Broglie được nghiệm đúng cho mọi vật thể vi mô cũng như vĩ mô. Tuy nhiên đối với các vật thể vĩ mô (viên đạn, vệ tinh, ...) vì chúng có khối lượng lớn so với hằng số Planck ($6,625.10^{-34}$J.s) nên bước sóng λ của sóng liên kết tính theo hệ thức trên có giá trị vô cùng nhỏ và do đó tính chất sóng trở nên vô nghĩa.

I.3.2.2. Hiện tượng nhiễu xạ của sóng vật chất

Ta đã biết, hiện tượng nhiễu xạ là một đặc trưng cho các sóng.

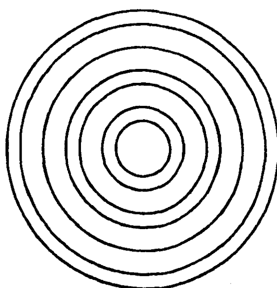
Nếu cho một chùm ánh sáng nhìn thấy qua một lỗ hẹp O có kích thước xấp xỉ bằng bước sóng của ánh sáng thì trên một

phông đặt phía sau ta sẽ quan sát thấy những vòng tròn đồng tâm sáng tối gọi là những vân nhiễu xạ.



Hình I.16 : Nhiễu xạ ánh sáng

Do bước sóng tia X rất nhỏ nên muốn có hiện tượng nhiễu xạ tia X, người ta sử dụng mạng lưới nhiễu xạ tự nhiên bằng cách cho tia X đi qua một tinh thể vì khoảng cách mạng lưới tinh thể cũng có kích thước vào khoảng kích thước của bước sóng tia X. Để xác minh giả thuyết về sóng vật chất De Broglie, năm 1927 Davisson và Germer (Đavitsơn, Giecmơ) đã sử dụng phương pháp trên, cho phóng chùm điện tử (tia âm cực) qua một tinh thể kền (Ni) và cũng nhận thấy có hiện tượng nhiễu xạ điện tử giống như trường hợp nhiễu xạ tia X (hình I.18).



Hình I.17 : Nhiễu xạ điện tử qua tinh thể

Kết quả thực nghiệm cũng cho biết bước sóng λ xác định được hoàn toàn phù hợp với trị số lí thuyết tính theo hệ thức De Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2meU}}$$

(U = hiệu điện thế giữa hai cực của ống phóng điện).

Như vậy thí nghiệm Davisson và Germer đã chứng minh sự đúng đắn của giả thuyết về sóng vật chất De Broglie. Hiện tại, tính chất sóng của các điện tử, nơtron, ... thể hiện qua hiện tượng nhiễu xạ đã trở thành một sự kiện hiển nhiên quen thuộc, được ứng dụng rộng rãi, phổ biến trong nghiên cứu khoa học (ví dụ : kính hiển vi điện tử, thiết bị nghiên cứu cấu trúc ...).

I.3.2.3. Nguyên lí bất định Heisenberg (Haidenbec)

Trong thí nghiệm trên, nếu ta sử dụng những vật thể vĩ mô như viên đạn, hòn bi bắn thẳng góc với tấm chắn T qua lỗ tròn O thì những vật thể này sẽ gặp phông tại một vị trí xác định. Điều đó có nghĩa là, trong những điều kiện xác định, các vật thể vĩ mô chuyển động theo những quỹ đạo xác định. Vì vậy trong vật lí học kinh điển người ta mô tả sự chuyển động của các vật thể vĩ mô bằng quỹ đạo.

Ngược lại, như ta đã thấy, trong những điều kiện như nhau, các hạt vi mô không gặp phông tại cùng một vị trí xác định. Nếu chỉ xét một hạt thì ta không thể nói trước được nó sẽ gặp phông tại vị trí nào mà chỉ có thể nói xác suất mà hạt gặp phông tại vị trí này hay tại vị trí kia lớn hay nhỏ (xác suất gặp phông hay xác suất có mặt của hạt tại những vân nhiễu xạ là lớn). Đối với các hệ vật lí vi mô, có những đại lượng vật lí đặc trưng cho hạt chuyển động không nhận những giá trị xác định mà chỉ nhận những giá trị tuân theo định luật xác suất. Sự mô tả có tính chất thống kê là một nét đặc trưng của cơ học lượng tử phản ánh những đặc điểm của các hệ vật lí vi mô.

Một trong những hệ quả của tính chất nhị nguyên sóng – hạt là nguyên lí bất định Heisenberg được đưa ra năm 1927. Theo nguyên lí này :

Tọa độ và động lượng của một hạt vi mô không thể đồng thời cùng có giá trị xác định (khi biến số này có giá trị xác định thì biến số kia bất định hay cả hai đều bất định).

Nguyên lí này có thể diễn tả qua một hệ thức được gọi là *hệ thức bất định Heisenberg* :

$$\Delta x.\Delta p_x \geqslant h/2\pi$$

Δx là độ bất định về tọa độ x, Δp_x là độ bất định về thành phần của động lượng trên trục x, h là hằng số Planck (đối với các tọa độ y, z ta cũng có các hệ thức tương tự). Vì p = m.v nên hệ thức trên còn có thể viết :

$$\Delta x.\Delta v_x \geqslant \frac{h}{2m\pi}$$

Hệ thức bất định Heisenberg là một hệ quả căn bản nhất, phản ánh tính chất sóng của các hạt chuyển động[1]. (Về nguyên tắc hệ thức này cũng đúng cho các hạt vĩ mô, tuy nhiên, vì các hạt vĩ mô có khối lượng lớn nên Δx, Δv_x trở nên quá nhỏ, do đó x và v được coi là cùng có giá trị xác định). Động lượng p = m.v hay vận tốc v cho biết sự biến thiên tọa độ của hạt. Vì tọa độ và động lượng không đồng thời có giá trị xác định nên về nguyên tắc người ta không thể nói đến quỹ đạo của các hạt vi mô. Chính vì vậy trong lí thuyết hiện đại về nguyên tử người ta không nói đến quỹ đạo của điện tử (như thuyết Bohr) mà chỉ nói đến sự phân bố mật độ xác suất có mặt của điện tử trong nguyên tử.

(1) Trong hệ hình thức CHLT tính không đồng thời nhận những giá trị xác định của hai biến số cơ học được thể hiện ở tính không giao hoán của hai toán tử tương ứng.

I.3.2.4. Sự hình thành cơ học lượng tử

Ta đã biết, ngoài bản chất hạt, các vật thể vi mô chuyển động còn có bản chất sóng. Vì vậy, cơ học kinh điển không áp dụng được cho các hệ vật lí vi mô. Sự chuyển động của các vi hạt tuân theo những định luật khác với những định luật của cơ học kinh điển, điều này đã dẫn đến sự hình thành ngành cơ học mới áp dụng cho các hệ vi mô.

Ngành cơ học mới phải được xây dựng trên *bản chất sóng* của các vi hạt và phải phát hiện được những đặc tính của thế giới vi mô, đặc biệt là *tính lượng tử* đã được tìm ra trước đó. Vì vậy ngành cơ học mới này được gọi là *cơ học sóng* hay *cơ học lượng tử*.

Xuất phát từ sóng phẳng De Broglie, năm 1926 Schroedinger (Srôđinhgơ) đã tìm ra phương trình cơ bản của CHLT được gọi là *phương trình Schroedinger*[1].

Cơ học lượng tử là một ngành cơ học lí thuyết. Cũng như mọi ngành khoa học lí thuyết khác, nó được xây dựng trên một hệ tiên đề cơ sở. Từ một số tiên đề cơ sở này, tất cả các kết luận khác được suy ra bằng con đường suy diễn toán học (vì vậy người ta thường gọi là những hệ hình thức). Dưới đây ta chỉ đề cập đến một số khái niệm cơ sở của cơ học lượng tử và trình bày các khái niệm này dưới dạng đơn giản nhất.

I.3.2.5. Hàm sóng

Mỗi trạng thái của một hạt (hay một hệ hạt) vi mô được đặc trưng bằng một hàm xác định được gọi là hàm sóng hay hàm trạng thái.

---

(1) Cùng năm 1926, đồng thời với Schroedinger (người Áo) nhà vật lí Đức Heisenberg cũng đã sáng lập ra một dạng khác của CHLT với công cụ toán học là ma trận. Cả hai phương pháp đều cùng dẫn đến những kết quả như nhau, tuy nhiên phương pháp của Schroedinger thuận tiện hơn trong việc thực hiện các phép tính. Vì vậy những lí thuyết hiện đại về cấu tạo nguyên tử, phân tử đều được xây dựng trên cơ sở của CHLT Schroedinger.

Đối với những hệ cô lập (trường hợp duy nhất mà ta cần xét ở đây) hàm sóng là một hàm của tọa độ[1] $\psi(x, y, z)$ hay $\psi(r, \theta, \varphi)$.

Bình phương của hàm sóng $\psi^2(x, y, z)$ (hay bình phương môđun của hàm sóng $|\psi|^2 = \psi.\psi^*$, nếu ψ là một hàm phức) biểu thị xác suất có mặt của hạt cần xét trong một đơn vị thể tích tại vị trí tương ứng (mật độ xác suất).

ψ^2dv biểu thị xác suất tìm thấy hạt trong một phần tử thể tích dv tại tọa độ tương ứng.

Xác suất tìm thấy hạt trong toàn bộ không gian phải bằng 1 (biến cố chắc chắn), vì vậy ta có :

$$\int_{\infty} \psi^2 dv = 1$$

Điều kiện này được gọi là *điều kiện chuẩn hóa* hàm sóng và hàm sóng thỏa mãn điều kiện này được gọi là *hàm chuẩn hóa*. Ngoài ra, ứng với ý nghĩa vật lí của ψ^2, hàm sóng phải thỏa mãn một số điều kiện như : đơn trị, hữu hạn và liên tục.

I.3.2.6. Phương trình Schroedinger

Vấn đề chủ yếu cần xét ở đây là xác định các hàm sóng $\psi(x, y, z)$ mô tả các trạng thái của hạt vi mô (cô lập) cần khảo sát.

Hàm sóng $\psi(x, y, z)$ mô tả trạng thái của hạt vi mô thỏa mãn phương trình :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2)$$

với $\hat{H} = \dfrac{-h^2}{8\pi^2 m}\Delta + U$ được gọi là toán tử Hamilton

Từ đó phương trình trên còn thường được viết dưới dạng :

---

(1) Phần phụ thuộc thời gian (thừa số đơn sắc hay thừa số pha) không cần xét đến

(2) Phương trình này được gọi là phương trình Schroedinger cho những trạng thái dừng.

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - U)\psi = 0 \qquad (2)$$

Phương trình (1) hoặc (2) được gọi là *phương trình Schroedinger*, trong đó : m là khối lượng

E là năng lượng toàn phần

U là thế năng của hạt cần xét

h là hằng số Planck

$\Delta \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ được gọi là toán tử Laplace (Laplaxơ).

Đối với một bài toán cụ thể, thay U bằng biểu thức thế năng của hạt (ví dụ đối với điện tử trong nguyên tử hiđro : $U = -\frac{e^2}{r}$) và giải phương trình thu được ta sẽ nhận được các nghiệm ψ mô tả các trạng thái khác nhau của hạt và các trị năng lượng E của hạt ứng với các trạng thái đó.

Phương trình trên là phương trình vi phân (đạo hàm riêng) cấp 2, bậc nhất (hay tuyến tính) và thuần (đạo hàm cấp 2, lũy thừa của đạo hàm là lũy thừa 1, nếu chuyển tất cả các số hạng chứa ψ sang một vế thì vế kia bằng không).

Loại phương trình này có vô số nghiệm số. Đối với phương trình vi phân tuyến tính và thuần, nếu $\psi_1, \psi_2, \ldots \psi_n$ là những nghiệm độc lập thì tổ hợp tuyến tính của chúng :

$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \ldots + c_n\psi_n$ cũng là nghiệm của phương trình ($c_1, c_2, \ldots, c_n$ là những hệ số bất kì, thực cũng như phức). Đặc tính này dẫn đến một nguyên lí gọi là *nguyên lí chồng chất trạng thái.*

Nếu một hệ lượng tử có thể ở những trạng thái mô tả bởi những hàm sóng $\psi_1, \psi_2, \ldots \psi_n$ thì nó cũng có thể ở trạng thái biểu diễn bởi một hàm sóng viết dưới dạng tổ hợp tuyến tính của các hàm trên,

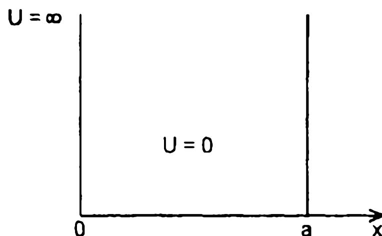
$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \ldots + c_n\psi_n = \sum_n c_i\psi_i$$

I.3.2.7. Ứng dụng

Việc giải phương trình Schroedinger cho các bài toán về nguyên tử, phân tử gặp nhiều khó khăn về mặt toán học. Vì vậy, người ta đưa ra những bài toán đơn giản, dựa vào các mô hình lí tưởng mà việc giải phương trình Schroedinger có thể thực hiện một cách dễ dàng. Việc giải các bài toán này giúp ta hiểu được cách giải quyết vấn đề của CHLT, hiểu được ý nghĩa của phương trình Schroedinger, của các hàm sóng cũng như của các số lượng tử.

1. Mô hình "hộp thế" một chiều

Ta giả thiết có một vi hạt (ví dụ : điện tử) chuyển động tự do (U = 0) theo một phương x, trên một đoạn thẳng giới hạn bởi x = 0 và x = a ; ngoài khu vực đó, thế năng U tác dụng lên hạt tăng lên vô tận, như vậy hạt không thể vượt ra khỏi khu vực giới hạn trên.



Hình I.18 : Hộp thế một chiều

Bài toán này gọi là bài toán "hộp thế một chiều". Ta sẽ giải bài toán đó.

Phương trình Schroedinger :

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - U)\psi = 0$$

Đối với bài toán này : U = 0 và $\Delta = \frac{d^2}{dx^2}$ (vì hạt chỉ chuyển động trên phương x)

Như vậy, phương trình rút lại là :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E\psi = 0$$

Đặt $$k^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \qquad (1)$$

ta có : $$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0$$

Đây là một phương trình vi phân đơn giản (đã học), nghiệm (toán học) của phương trình có dạng :

$$\psi(x) = A\sin kx + B\cos kx \qquad (2)$$

Phù hợp với mô hình trên, ψ sẽ bằng không khi $x = 0$ và khi $x = a$ (điều kiện giới hạn hay điều kiện biên).

1. $x = 0 \rightarrow \psi = 0$ hay $\psi(0) = A\sin k.0 + B\cos k.0 = 0$, vì $\sin(0) = 0$ và $\cos(0) = 1$ nên ta có $B = 0$.

Phương trình (2) rút lại là :

$$\psi(x) = A\sin kx \qquad (3)$$

2. $x = a \rightarrow \psi = 0$ hay $\psi(a) = A\sin ka = 0$

từ đó ta có : $k.a = n.\pi$ hay $k = \frac{n\pi}{a}$ (4) ($n = 1,2,3,\ldots$)

Tóm lại, ta thu được các nghiệm $\psi_n(x) = A\sin n\frac{\pi}{a}x$

Về mặt toán học, A là một số bất kì. Tuy nhiên, ứng với ý nghĩa vật lí của ψ^2, A phải được chọn sao cho tổng xác suất tìm thấy hạt trên đoạn Oa bằng 1 nghĩa là nghiệm phải thỏa mãn điều kiện chuẩn hóa :

$$\int_0^a \psi^2 dx = 1 \text{ hay } A^2\int_0^a \sin^2 n\frac{\pi}{a}x\,dx = 1$$

Từ đó ta có : $A = \sqrt{\frac{2}{a}}$ và cuối cùng ta có :

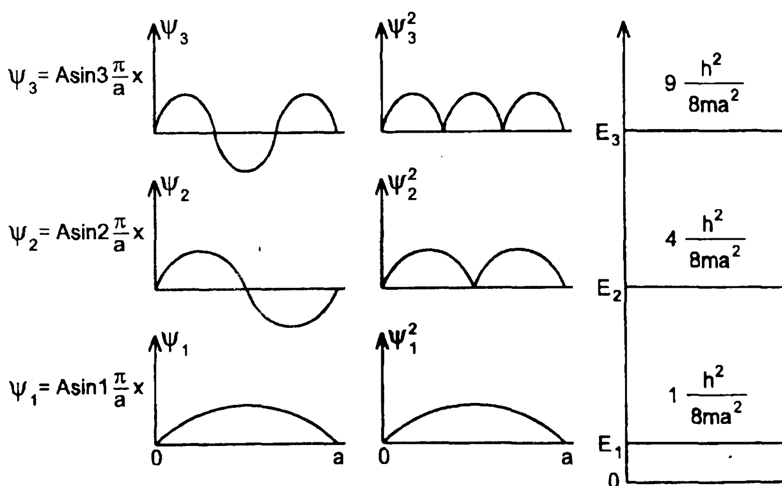
$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin n \frac{\pi}{a} x \qquad (6)$$

Từ (4) ta có : $k^2 = n^2 \frac{\pi^2}{a^2}$, kết hợp với (1) ta được :

$$E = n^2 \frac{h^2}{8ma^2} \qquad (7)$$

Ta thấy hàm sóng $\psi_n(x)$ và năng lượng E đều phụ thuộc vào số nguyên n ; n được gọi là số *lượng tử*.

E chỉ nhận những giá trị rời rạc, gián đoạn, người ta nói có *sự lượng tử hóa năng lượng*.



Hình 1.19 : Ba trạng thái đầu của hạt trong hộp thế

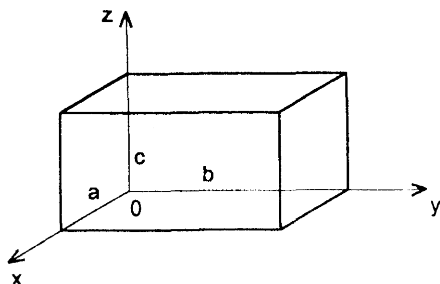
Ta thấy sự xuất hiện số lượng tử n và sự lượng tử hóa năng lượng là một hệ quả tất yếu của việc giải phương trình Schroedinger trong trường hợp có điều kiện biên.

Với một giá trị của n ta có một hàm sóng ψ_n, đặc trưng cho một trạng thái của hạt và từ đó có một sự phân bố mật độ xác suất xác định ứng với một giá trị năng lượng E xác định. Sự phụ thuộc của hàm sóng $\psi(x)$, mật độ xác suất $\psi^2(x)$ vào tọa độ x cũng như các mức năng lượng tương ứng của 3 trạng thái đầu được trình bày trong hình I.19.

Mô hình "hộp thế một chiều" là một mô hình lí tưởng. Tuy nhiên nó cũng được sử dụng trong việc khảo sát các điện tử π trong mạch cacbon liên hợp (hệ điện tử π không định cư trong mạch cacbon).

2. Mô hình "hộp thế ba chiều"

Theo mô hình này, hạt vi mô chuyển động tự do (U = 0) trong một không gian hữu hạn hình hộp có các cạnh là a, b, c. Ngoài khu vực đó, thế năng tăng lên vô tận và như vậy hạt không vượt khỏi giới hạn đó.



Hình I.20 : Hộp thế ba chiều

Trong trường hợp này vận tốc v có thể phân tích thành 3 thành phần $\vec{v}_x$, $\vec{v}_y$, $\vec{v}_z$, do đó năng lượng (động năng) được coi là bằng tổng của 3 số hạng và mỗi số hạng chỉ phụ thuộc vào một tọa độ :

$$E = E_x + E_y + E_z.$$

Từ đó ta có thể đặt : $\psi(x,y,z) = X(x).Y(y).Z(z)$

Thay tích đó vào phương trình :

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}E\psi = 0$$

ta được :

$$YZ\frac{d^2X}{dx^2} + ZX\frac{d^2Y}{dy^2} + XY\frac{d^2Z}{dz^2} + \frac{8\pi^2 m}{h}(E_x + E_y + E_z)XYZ = 0$$

Chia tất cả cho XYZ ta có :

$$\frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2} + \frac{1}{Y}\frac{d^2Y}{dy^2} + \frac{1}{Z}\frac{d^2Z}{dz^2} + \frac{8\pi^2 m}{h}(E_x + E_y + E_z) = 0$$

Phương trình này có thể coi như tổng của ba phương trình hoàn toàn giống phương trình của bài toán "hộp thế một chiều" mà ta đã xét ở trên.

$$\frac{d^2X}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}E_xX = 0$$

$$\frac{d^2Y}{dy^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}E_yY = 0$$

$$\frac{d^2Z}{dz^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}E_zZ = 0$$

Nghiệm của các phương trình trên đã biết :

$$X_{n_x}(x) = A_x.\sin n_x\frac{\pi}{a}x \;;\quad E_n = n^2_x\frac{h^2}{8ma^2} \quad (n_x = 1,2...)$$

$$Y_{n_y}(y) = A_y.\sin n_y\frac{\pi}{b}y \;;\quad E_y = n^2_y\frac{h^2}{8mb^2} \quad (n_y = 1,2...)$$

$$Z_{n_z}(z) = A_z.\sin n_z\frac{\pi}{c}z \;;\quad E_z = n^2_z\frac{h^2}{8mc^2} \quad (n_z = 1,2...)$$

Từ đó ta có :

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x,y,z) = X_{n_x}(x).Y_{n_y}(y).Z_{n_z}(z)$$

và

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right)$$

Hàm sóng cũng như năng lượng của hạt trong "hộp thế ba chiều" như vậy phụ thuộc vào 3 số lượng tử n_x, n_y, n_z. Số các số lượng tử bằng số bậc tự do tức là số thành phần độc lập của chuyển động. Sau này khi xét bài toán về điện tử trong nguyên tử (không gian ba chiều) ta sẽ không ngạc nhiên khi thấy xuất hiện 3 số lượng tử (n, l, m).

3. *Mô hình quay tử cứng*

Việc giải bài toán về chuyển động quay của phân tử cho phép ta giải thích phổ quay phân tử.

Dưới đây ta xét chuyển động quay của phân tử 2 nguyên tử dựa trên mô hình gần đúng được gọi là mô hình quay tử cứng với trục quay cố định. Bài toán về chuyển động quay của phân tử 2 nguyên tử với khối lượng m_1, m_2 và khoảng cách r, chung quanh trọng tâm S của phân tử có thể quy về bài toán chuyển động của một hạt có khối lượng được gọi là khối lượng rút gọn :

$\mu = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ và có khoảng cách đến trục quay là r. Theo mô hình trên, r = const, θ = const và U = 0, vì vậy phương trình Schroedinger có dạng đơn giản :

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}E\psi = 0$$

với $\Delta = \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$ hay $\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{8\pi^2\mu r^2}{h^2}E\psi = 0$

Thay $\mu.r^2 = I$ (mômen quán tính) và đặt

$$m^2 = \frac{8\pi^2 I}{h^2} E \quad (1)$$

ta được phương trình vi phân đơn giản :

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + m^2\psi = 0$$

Nghiệm của phương trình có dạng

$$\psi = ce^{im\varphi} \quad (2)$$

Từ yêu cầu về tính đơn trị của hàm $\psi(\varphi)$ ta có điều kiện :

$$ce^{im\varphi} = ce^{im(\varphi+2\pi)} = ce^{im\varphi} . e^{im2\pi} \rightarrow e^{im2\pi} = 1$$

Áp dụng hệ thức Euler ta có :

$$\cos 2\pi m + i\sin 2\pi m = 1 \quad (3)$$

Vế phải (bằng 1) không chứa số ảo nên $i\sin 2\pi m = 0$.

Muốn vậy, $\sin 2\pi m = 0$ và do đó $2\pi m = k\pi$ (k là số nguyên) hay $m = \frac{k}{2} = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, \ldots$ (nguyên hay bán nguyên).

Mặt khác từ (3) ta có $\cos 2\pi m = 1$ hay $2\pi m = 2k\pi$ và từ đó $m = k$ (nguyên) $= 0, 1, 2, \ldots$

Muốn thỏa mãn cả hai điều kiện trên, m phải là những số nguyên. Tóm lại : từ (1) ta có :

$$E = m^2 \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

Năng lượng quay của phân tử như vậy chỉ nhận những giá trị rời rạc :

$$E_0 = 0,\ E_1 = 1^2 \frac{h^2}{8\pi^2 I},\ E_2 = 2^2 \frac{h^2}{8\pi^2 I}, \ldots$$

Các hàm mô tả các trạng thái quay khác nhau có dạng

$\psi_0 = c$, $\psi_1 = ce^{i\varphi}$, $\psi_2 = ce^{i2\varphi}$, $\psi_3 = ce^{i3\varphi}$, ...

Hệ số c được xác định từ điều kiện chuẩn hóa :

$$c = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Hãy viết các hệ thức liên hệ giữa các đại lượng sau đây :

- Chu kì T và tần số ν.
- Bước sóng λ, vận tốc truyền sóng u và chu kì T
- Số sóng $\bar{\nu}$, vận tốc truyền sóng u và tần số ν

2. a) Phát biểu thuyết lượng tử Planck.

b) Tính nhị nguyên : sóng-hạt của ánh sáng.

3. Hãy chứng minh :

a) Khối lượng nghỉ của hạt ánh sáng bằng không

b) Khối lượng tương đối tính của hạt ánh sáng (photon) được xác định bằng hệ thức :

$$m = \frac{h}{c\lambda}$$

4. Tia sáng H_α (màu đỏ) có bước sóng $\lambda = 656{,}3$nm

Hãy tính :

a) Tần số ν, số sóng $\bar{\nu}$ của sóng ánh sáng đó.

b) Năng lượng ε, khối lượng m và động lượng của hạt ánh sáng đó ($c = 3.10^8$m/s, $h = 6{,}625.10^{-34}$J.s)

5. Hãy giải thích tác dụng của ánh sáng đối với phim ảnh và giải thích tại sao người rửa ảnh lại có thể làm việc trong phòng có ánh sáng đỏ.

6. a) Cho biết tần số giới hạn ν_0 (ngưỡng quang điện) của một số kim loại sau đây.

Kim loại	Cs	K	Ca	Zn
$\nu_0(s^{-1})$	$4,7.10^{14}$	$5,5.10^{14}$	$7,1.10^{14}$	$10,4.10^{14}$

Hãy tính công bứt điện tử E_0 ứng với các kim loại đó.

b) Khi chiếu tia H_γ (tím) có λ = 4340 Å vào các kim loại đó thì đối với kim loại nào có thể xảy ra hiệu ứng quang điện.

7. a) Hãy phát biểu giả thuyết De Broglie về sóng vật chất.

b) Hãy tính bước sóng λ của sóng liên kết với :

1. Chuyển động của điện tử trong nguyên tử H với vận tốc v có độ lớn khoảng 10^6 m/s.

2. Chuyển động của 1 ôtô, khối lượng m = 1 tấn, vận tốc v = 100 km/h.

Từ kết quả thu được cho nhận xét.

8. a) Hãy phát biểu nguyên lí bất định Heisenberg và cho biết hệ quả rút ra được từ nguyên lí đó.

b) Hãy tính độ bất định về vị trí hay về vận tốc trong các trường hợp sau và cho nhận xét.

1. Điện tử trong nguyên tử với giả thiết : $\Delta v = 10^6$ m/s ($m = 9,1.10^{-31}$kg).

2. Quả bóng bàn bay, khối lượng 10g, vị trí có thể xác định chính xác đến 0,01 mm.

9. a) Hãy viết phương trình Schroedinger cho bài toán hộp thế một chiều và giải phương trình đó.

b) Hãy cho biết ý nghĩa của các nghiệm thu được.

10. Hãy viết phương trình Schroedinger cho bài toán quay tử cứng (r = const) có trục quay cố định (θ = const).

I.4. NGUYÊN TỬ HIĐRÔ VÀ ION GIỐNG HIĐRÔ

I.4.1. MỞ ĐẦU

Nguyên tử hiđro là nguyên tử đơn giản nhất. Bài toán về điện tử trong nguyên tử hiđro (bài toán 1 điện tử) là bài toán cơ bản của cơ học lượng tử về cấu tạo nguyên tử. Những kết quả thu được từ việc giải bài toán này là cơ sở cho cả hệ thống lí thuyết về cấu tạo nguyên tử.

I.4.2. PHƯƠNG TRÌNH SCHROEDINGER VÀ CÁC ĐẠI LƯỢNG CẦN XÁC ĐỊNH

I.4.2.1. Phương trình Schroedinger (Srôđinhgơ)

Đối với hệ một hạt phương trình Schroedinger có dạng :

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

với

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta + U$$

hay

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-U)\psi = 0$$

Do tương tác tĩnh điện với proton, điện tử có một thế năng :

$$U = -\frac{e^2}{r}$$

Vì thế năng U (r) chỉ phụ thuộc vào biến số r tức là chỉ phụ thuộc vào khoảng cách từ điện tử đến tâm nguyên tử nên trường thế ở đây là *trường xuyên tâm*.

Thay

$U = -\frac{e^2}{r}$ vào phương trình trên ta được *phương trình*

Schroedinger cho bài toán về nguyên tử hidro :

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E + \frac{e^2}{r})\psi = 0$$

Vì trường thế có đối xứng cầu U(r) nên để thuận tiện cho việc tính toán ta sử dụng hệ tọa độ cầu để xác định các vị trí trong nguyên tử.

Trong hệ tọa độ cầu, toán tử Laplace có dạng :

$$\Delta = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\Lambda$$

với :

$$\Lambda = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

Từ đó phương trình Schroedinger (cho bài toán H) có dạng

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\Lambda\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)\psi = 0 \quad (1)$$

I.4.2.2. Các đại lượng cần xác định

Trong trường xuyên tâm, năng lượng E, bình phương mômen động lượng M^2 và hình chiếu của mômen động lượng M_z (trên phương z của trường ngoài) có giá trị xác định (các toán tử $\widehat{H}$, $\widehat{M}^2$, $\widehat{M}_z$ giao hoán với nhau từng đôi một).

Từ giá trị của M^2 ta sẽ suy ra giá trị của M.

Tóm lại ta cần xác định biểu thức tính E, M, M_z.

Ngoài ra, từ việc giải phương trình trên ta xác định được các hàm $\psi(r, \theta, \varphi)$ mô tả các trạng thái của điện tử trong nguyên tử (ở đây chưa xét đến spin của điện tử) được gọi là các *orbital nguyên tử* (AO) và từ các nghiệm này ta có thể thu được các thông tin cần biết khác về điện tử, đặc biệt về sự phân bố mật độ xác suất có mặt của điện tử trong nguyên tử.

I.4.3. PHƯƠNG HƯỚNG GIẢI PHƯƠNG TRÌNH SCHROEDINGER

Phương trình Schroedinger là một phương trình vi phân đạo hàm riêng. Việc giải phương trình Schroedinger cho những bài toán về nguyên tử gặp nhiều khó khăn về mặt toán học, không xét chi tiết ở đây (1).

Tuy nhiên ta có thể xét một cách khái quát về phương hướng giải theo các bước sau đây :

1. Hàm sóng $\psi(r, \theta, \varphi)$ được viết dưới dạng tích của hai hàm : (2)

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r).Y(\theta, \varphi)$$

(viết tắt $\psi = R.Y$)

R(r) chỉ phụ thuộc biến số r, được gọi là *hàm bán kính*.

Y (θ, φ) phụ thuộc vào các tọa độ góc θ, φ được gọi là *hàm cầu.*

2. Thay ψ bằng tích RY vào phương trình (1) và bằng phương pháp phân li biến số ta có thể tách phương trình (1) thành 2 phương trình đơn giản hơn :

- Phương trình bán kính : chỉ chứa biến số r.
- Phương trình góc : chứa các tọa độ góc (θ, φ).

Nghiệm của phương trình góc là hàm cầu Y (θ, φ) đã biết (xem phụ lục).

3. Biến đổi phương trình bán kính về dạng của một phương trình được gọi là phương trình Laguerre (Laghe) mà các nghiệm là các đa thức Laguerre. Đa thức Laguerre phụ thuộc vào 2 số nguyên n và l, vì vậy hàm bán kính cũng phụ thuộc vào n và l :

4. Nhân hàm $R_{nl}(r)$ với hàm cầu tương ứng $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ ta thu được các nghiệm của phương trình (1) tức là các hàm sóng AO

---

(1) Nếu cần đi sâu xem tài liệu tham khảo [1]

(2) Do tính giao hoán của ba toán tử $\hat{H}$, $\hat{M}^2$, $\hat{M}_z$

$$R_{nl}(r).Y_{lm}(\theta,\varphi) = \psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$$

5. Ta đã biết, việc giải bài toán hộp thế 3 chiều dẫn đến sự xuất hiện 3 số nguyên được ký hiệu là n_x, n_y, n_z. Trong nguyên tử, điện tử cũng chuyển động trong không gian 3 chiều. Vì vậy ta không ngạc nhiên khi thấy hàm sóng thu được cũng phụ thuộc vào 3 số lượng tử kí hiệu là n, l, m. Sự xuất hiện các số nguyên trong việc giải phương trình Schroedinger là kết quả của các điều kiện vật lí áp đặt cho hàm sóng.

I.4.4. NGHIỆM CỦA PHƯƠNG TRÌNH SCHROEDINGER VÀ CÁC KẾT QUẢ

I.4.4.1. Các orbital nguyên tử

Giải phương trình bán kính ta được các hàm bán kính $R_{nl}(r)$. Hàm bán kính phụ thuộc vào 2 số lượng tử n và l.

Một số thí dụ về những nghiệm thu được :

$$R_{10} = 2.e^{-r} ;$$

$$R_{20} = \frac{1}{2\sqrt{2}}(2 - r).e^{-r/2} ; \text{ (Lấy } a_o = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} = 0{,}53 \text{ Å làm đơn vị dài)}$$

$$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}}r.e^{-r/2} ;$$

Nhân hàm $R_{nl}(r)$ với hàm cầu Y_{lm} (θ,φ) tương ứng (trị số của l trong 2 hàm phải trùng nhau) ta được hàm sóng $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$, nghiệm của phương trình Schroedinger.

Ví dụ :

$$R_{10}.Y_{oo} = 2e^{-r}.\frac{1}{2\sqrt{\pi}} = \psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r}$$

$$R_{20}.Y_{oo} = \frac{1}{2\sqrt{2}}(2-r)e^{-r/2}\frac{1}{2\sqrt{\pi}} = \psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(2 - r)e^{-r/2}$$

Các hàm sóng thu được phụ thuộc vào 3 số lượng tử. Ta đã biết các số lượng tử này xuất hiện một cách tự nhiên từ việc giải phương trình Schrodinger.

Giữa các số lượng tử n, l, m có quan hệ :

n được gọi là số lượng tử chính, $n = 1, 2, 3 \ldots \infty$

l được gọi là số lượng tử phụ, $l = 0, 1, 2, \ldots n - 1$

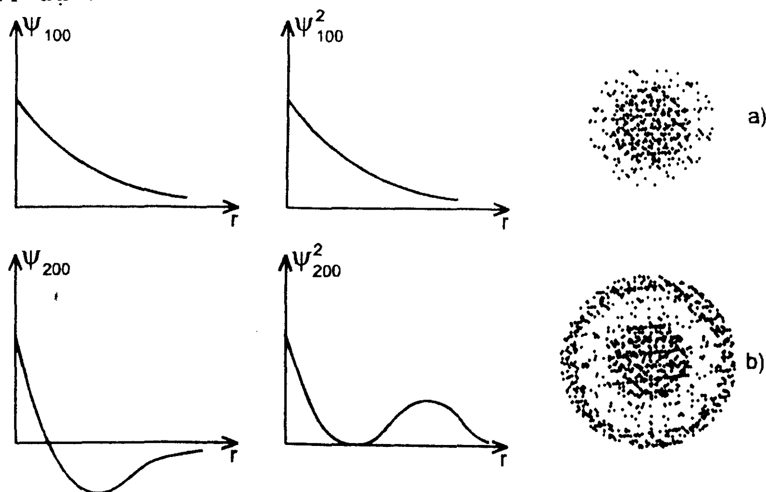
m được gọi là số lượng tử từ, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \pm l$

Trong phần sau ta sẽ xét ý nghĩa của các số lượng tử.

Những hàm $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$, nghiệm của phương trình Schroedinger, mô tả những trạng thái khác nhau của điện tử trong nguyên tử gọi là các orbital nguyên tử (kí hiệu là AO)

Vì $\psi^2(r,\theta,\varphi)$ biểu thị mật độ xác suất của hạt nên từ đồ thị của hàm $\psi(r,\theta,\varphi)$ ta suy ra đồ thị của hàm $\psi^2(r,\theta,\varphi)$ và từ đó biết được sự phân bố mật độ xác suất có mặt của điện tử trong nguyên tử ứng với mỗi orbital.

Ví dụ :



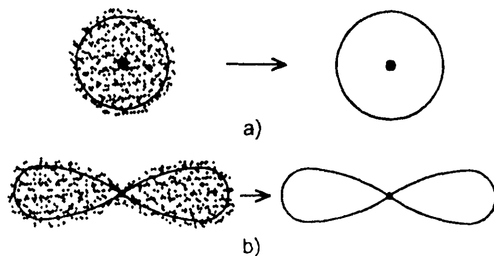
Hình 1.21

a. Orbital ψ_{100} ; b. Orbital ψ_{200}

orbital $\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$ orbital $\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} (2 - r)e^{-r/2}$

I.4.4.2. Biểu diễn các AO bằng không gian xác suất có mặt của điện tử

Ta đã xét đồ thị của hàm ψ_{100} và ψ^2_{100} (H.I.21a), ở khoảng cách xa hạt nhân, đường biểu diễn *tiệm cận* với trục hoành nhưng không cắt trục hoành. Điều đó có nghĩa là không gian mà điện tử có mặt không có một giới hạn rõ ràng. Tuy nhiên trong trường hợp chung, phần lớn xác suất có mặt của điện tử tập trung chủ yếu trong một khu vực không gian xác định. Đối với orbital ψ_{100} thì khu vực đó được giới hạn bằng một mặt cầu có đường kính khoảng 3Å Vì vậy người ta thường biểu diễn các orbital bằng một mặt cong giới hạn, bao gồm phần lớn (khoảng 95%) xác suất có mặt của điện tử (H.I.22).



Hình I.22. Biểu diễn các AO bằng mặt giới hạn.

Từ đó người ta có thể nói đến hình dạng của các AO hay hình dạng của các "đám mây điện tử". Cách biểu diễn này rất có ý nghĩa trong việc giải thích sự hình thành các liên kết. Hình dạng của các AO phụ thuộc vào phần phụ thuộc góc của hàm sóng tức phụ thuộc vào hàm cầu $Y_{lm}(\theta,\varphi)$.

I.4.4.3. Số lượng tử chính n. Lớp orbital. Năng lượng của điện tử

1. Lớp orbital

Ta đã biết, phương trình Schroedinger có nhiều nghiệm ψ_{nlm}

mỗi nghiệm đặc trưng cho một trạng thái của điện tử trong nguyên tử (khi chưa chú ý đến spin của điện tử) và được gọi là orbital.

Ta cũng đã biết, mỗi orbital được đặc trưng bằng một tổ hợp 3 giá trị của 3 số lượng tử n, l, m.

Số lượng tử chính n nhận các giá trị : n = 1, 2 ... ∞

Tất cả các orbital được đặc trưng bởi cùng một giá trị của n thuộc cùng một lớp. Người ta thường dùng các chữ cái in lớn để đặt tên cho các lớp :

n	=	1	2	3	4 . . . .
Tên lớp	:	K	L	M	N . . . .

Hình I.21 biểu thị sơ đồ hai orbital hình cầu thuộc hai lớp K (a) và L (b). Các orbital thuộc lớp ngoài (n lớn) có kích thước lớn hơn orbital thuộc lớp trong (n nhỏ). Ở orbital thuộc lớp ngoài, xác suất có mặt của điện tử cũng được tập trung ở khu vực xa hạt nhân hơn.

Ta thấy số lượng tử n như vậy đặc trưng cho *lớp orbital* hay lớp điện tử.

2. Năng lượng của điện tử

Theo kết quả giải phương trình Schroedinger ta có biểu thức

$$E_n = - \frac{2\pi^2 me^4}{n^2h^2} [erg]$$

Trong biểu thức trên tất cả các đại lượng đều tính theo đơn vị của hệ cgs.

Nếu năng lượng tính ra eV, biểu thức trên còn được viết dưới dạng đơn giản :

$$E_n = \frac{-13,6}{n^2} [eV]$$

Ta thấy trong nguyên tử H, năng lượng phụ thuộc vào số lượng tử chính n. Điều đó cũng có nghĩa là khi điện tử ở những orbital khác nhau thuộc cùng một lớp thì có cùng một năng lượng như nhau.

I.4.4.4. Số lượng tử phụ l. Phân lớp. Mômen động lượng của điện tử

1. Phân lớp

Số lượng tử thứ hai đặc trưng cho các orbital nguyên tử được gọi là số *lượng tử phụ l*.

Ứng với một giá trị của n có n giá trị của l :

$$l = 0, 1, 2, \ldots, n - 1.$$

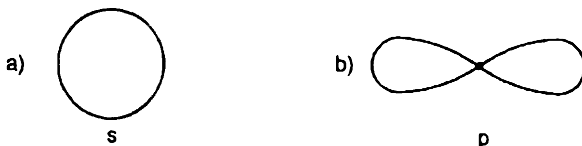
Trong cùng một lớp, các orbital đặc trưng bằng các giá trị khác nhau của l thì thuộc vào các phân lớp khác nhau. Như vậy : *lớp n có n phân lớp*.

Người ta thường kí hiệu các phân lớp bằng các chữ cái nhỏ :

l =	0,	1,	2,	3,	...
Tên phân lớp	s	p	d	f	...

Lớp K (n = 1) có 1 phân lớp : phân lớp s (l = 0)

Người ta thường ghi số thứ tự của lớp trước kí hiệu của phân lớp. Vì vậy phân lớp nói trên được kí hiệu là 1s.



Hình I.23. Hình dạng orbital s và orbital p.

Lớp L n = 2) ứng với hai giá trị của l (= 0,1) có 2 phân lớp : 2s, 2p.

Lớp M (n = 3) ứng với 3 giá trị của l (= 0, 1, 2) có 3 phân lớp : 3s, 3p, 3d.

Các orbital trong cùng một phân lớp có hình dạng về cơ bản giống nhau. Không kể thuộc lớp nào, các orbital thuộc phân lớp s có dạng hình cầu (H.I.23a) , thuộc phân lớp p có dạng hình số 8 nổi hay hình quả tạ đôi (H.I.23b)

3. Mômen động lượng M của điện tử

Từ phương trình góc ta thu được biểu thức tính mômen động lượng của điện tử :

$$M = \sqrt{l\,.\,(l+1)}\,\frac{h}{2\pi}$$

Số lượng tử phụ l như vậy xác định mômen động lượng của điện tử.

Bất kì thuộc lớp nào, các điện tử ở lớp s đều có mômen động lượng bằng không :

$$M = \sqrt{0\,.\,(0+1)}\,\frac{h}{2\pi} = 0$$

các điện tử thuộc lớp p có :

$$M = \sqrt{1\,.\,(1+1)}\,\frac{h}{2\pi} = \sqrt{2}\,\frac{h}{2\pi}$$

I.4.4.5. Số lượng tử từ m. Hình chiếu của mômen động lượng của điện tử. Các orbital trong một phân lớp

1. Các orbital trong một phân lớp

Số lượng tử thứ ba đặc trưng cho orbital được gọi là số lượng tử từ m. Ứng với một giá trị của l có 2l + 1 giá trị của m :

$$m = -l, \ldots, 0, 1, 2 \ldots + l$$

hay $m = 0, \pm 1, \ldots .\pm l$

Điều đó có nghĩa là phân lớp l có 2l + 1 orbital

Phân lớp s (l = 0) có 2.0 + 1 = 1 orbital

Phân lớp p (l = 1) có 2.1 + 1 = 3 orbital

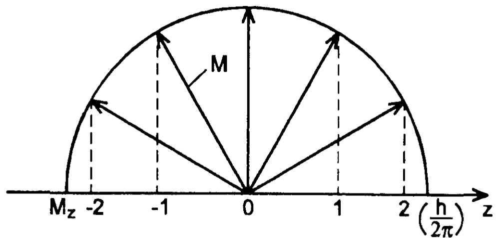
Phân lớp d (l = 2) có 2.2 + 1 = 5 orbital. . .

Số các orbital trong các phân lớp s, p, d, f . . . tuần tự là các số lẻ 1, 3, 5, 7, . . .

2. Hình chiếu của mômen động lượng

Kết quả giải phương trình góc cho hệ thức :

$$M_z = m\frac{h}{2\pi}$$



Hình I.24. Hình chiếu mômen động lượng M_z của các điện tử d (l = 2).

Số lượng tử từ m như vậy xác định *hình chiếu của mômen động lượng* trên một phương (của trường ngoài), phân lớp d chẳng hạn (l = 2) có 5 orbital ứng với 5 giá trị của m : m = 0, ±1, ±2. Điện tử trên 5 orbital đó có mômen động lượng như nhau :

$$M = \sqrt{2\,.\,(2+1)}\,\frac{h}{2\pi} = \sqrt{6}\,\frac{h}{2\pi}$$

nhưng có M_z khác nhau :

$$M_z = -2\frac{h}{2\pi} \quad , \; -1\frac{h}{2\pi} \quad , \; 0 \quad , \; 1\frac{h}{2\pi} \quad , \quad 2\frac{h}{2\pi}$$

Các orbital trong một phân lớp như vậy khác nhau về cách định hướng không gian.

Phân lớp s : l = 0 → m = 0 có 1 orbitan, mômen động

lượng $M = \sqrt{0(0 + 1)}\frac{h}{2\pi}$ nên hình chiếu của mômen động lượng cũng bằng không $M_z = 0\frac{h}{2\pi}$ (H.I.25a)

Phân lớp p : l = 1 → m = − 1, 0, +1 ứng với 3 giá trị của m có 3 orbital ($M_z = -1\frac{h}{2\pi}$, 0, $1\frac{h}{2\pi}$)

Các orbital này có trục vuông góc với nhau từng đôi một ứng với 3 trục tọa độ x, y, z trong hệ tọa độ vuông góc. Vì vậy chúng được kí hiệu là p_x, p_y, p_z (H.I.25b)

Một cách tương tự, *phân lớp d* có 5 orbital, các orbital này được kí hiệu là : d_{xy} , d_{xz}, d_{yz}, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} (H.I.25c)

I.4.4.6. Số orbital trong một lớp

Ta đã biết, ứng với những tổ hợp khác nhau của các giá trị khả dĩ của n, l, m ta có những orbital ψ_{nlm} khác nhau.

Ứng với một giá trị của n (một lớp) có n giá trị của l (n phân lớp) : l = 0, 1, 2 . . . n − 1.

Ứng với một giá trị của l (một phân lớp) có 2l + 1 giá trị của m (2l + 1 orbital) : m = 0, ±1, ...±l

Như vậy ứng với một giá trị của n (lớp n) ta có :

$$\sum_{l=0}^{l=n-1}(2l + 1) = n^2 \text{ orbital.}$$

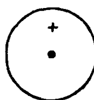
Lớp n có n^2 orbital.

Những orbital trong 3 lớp đầu K, L, M được tóm tắt trong bảng I.2

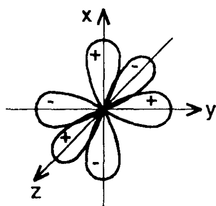
Bảng I.2. **Các orbital (không gian) của 3 lớp đầu K, L, M**

n	l	m	ψ_{nlm}
1	0	0	$\psi_{100}(1s)$
2	0	0	$\psi_{200}(2s)$
	1	-1	$\psi_{21-1}(2p_y)$
		0	$\psi_{210}(2p_z)$
		+1	$\psi_{211}(2p_x)$
3	0	0	$\psi_{300}(3s)$
	1	-1	$\psi_{31-1}(3p_y)$
		0	$\psi_{310}(3p_z)$
		+1	$\psi_{311}(3p_x)$
	2	-2	$\psi_{32-2}(3d_{xy})$
		-1	$\psi_{32-1}(3d_{xz})$
		0	$\psi_{320}(3d_{z^2})$
		+1	$\psi_{321}(3d_{yz})$
		+2	$\psi_{322}(3d_{x^2-y^2})$

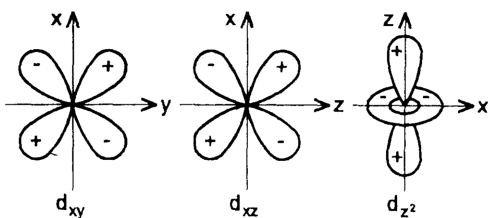
a)



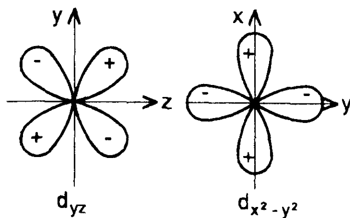
b)



c)



d)

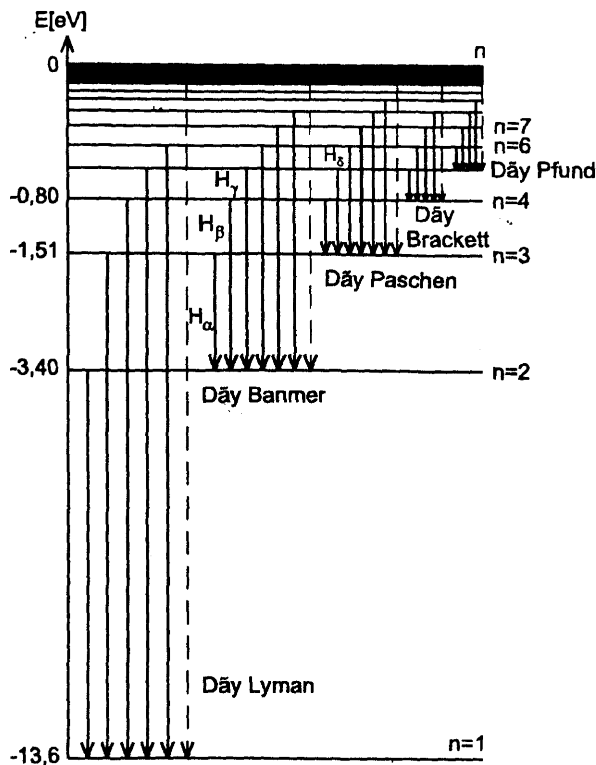


Hình I.25. Orbital s (a). Các orbital p (b), các orbital d (c).

1.4.5. GIẢN ĐỒ NĂNG LƯỢNG VÀ PHỔ PHÁT XẠ NGUYÊN TỬ CỦA HIĐRO

1.4.5.1. Các trạng thái năng lượng của điện tử trong nguyên tử hiđro

Ta đã biết, từ việc giải phương trình Schroedinger ta thu được biểu thức tính năng lượng của điện tử trong nguyên tử H



Hình 1.26. Giản đồ năng lượng và sự xuất hiện các dãy phổ phát xạ của H.

$$E_n = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2h^2} \text{ [erg]}$$

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ [eV]}$$

Từ kết quả trên ta thấy năng lượng của điện tử chỉ phụ thuộc vào số lượng tử chính n.

Với n = 1 (lớp K) → E = −13,6 eV.

Như vậy, ở trạng thái cơ bản điện tử có năng lượng bằng −13,6 eV. (năng lượng có dấu âm là do qui ước chọn mốc của thế năng U = 0 khi điện tử ở biên của nguyên tử $U_\infty = 0$)

Với n = 2 (lớp L)

$$E = -\frac{13,6}{2^2} = -3,4 \text{ eV}$$

Với n = 3 (lớp M)

$$E = -\frac{13,6}{3^2} = -1,51 \text{ eV}$$

I.4.5.2. Phổ phát xạ của nguyên tử hidro

Ở điều kiện bình thường, điện tử ở trạng thái cơ bản 1s; khi được kích thích, điện tử chuyển lên một orbital bên ngoài có năng lượng cao hơn. Tuy nhiên, trạng thái kích thích là trạng thái không bền, chỉ sau một thời gian khoảng 10^{-8}s điện tử lại chuyển về những trạng thái có năng lượng thấp hơn, có thể qua nhiều bước nhảy và cuối cùng lại trở về trạng thái cơ bản.

Khi chuyển từ mức năng lượng cao (E_c) về mức năng lượng thấp (E_t), năng lượng của điện tử giảm : $\Delta E = E_c - E_t$.

Theo nguyên lí bảo toàn năng lượng, điện tử sẽ phóng đi một photon có năng lượng $\varepsilon = h\nu = hc\bar{\nu}$ đúng bằng ΔE.

Do đó ta có :

$$\bar{\nu} = \frac{E_c}{hc} - \frac{E_t}{hc} \quad (\bar{\nu} \text{ là số sóng})$$

hay

$$\bar{\nu} = \left(\frac{-2\pi^2me^4}{n_c^2h^2hc}\right) - \left(\frac{-2\pi^2me^4}{n_t^2h^2hc}\right) = \left(\frac{2\pi^2me^4}{n_t^2h^3c}\right) - \left(\frac{2\pi^2me^4}{n_c^2h^3c}\right)$$

$$\bar{\nu} = \frac{2\pi^2me^4}{h^3c}\left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2}\right) = R_H\left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2}\right)$$

R : hằng số Rydberg (Ritbe) $= \dfrac{2\pi^2me^4}{h^3c} = 109678 \text{ cm}^{-1}$

Như vậy ứng với mỗi bước nhảy xác định $n_c \rightarrow n_t$, nguyên tử phát ra một bức xạ đơn sắc có số sóng được tính theo công thức trên. Khi qua máy quang phổ, mỗi bức xạ đơn sắc cho một vạch phổ. Tập hợp nhiều vạch phổ cho một dãy vạch phổ.

Dãy Lyman (Laiman)

Tập hợp các vạch phổ ứng với những bước chuyển điện tử từ những mức năng lượng cao (lớp ngoài, $n_c \geqslant 2$) về mức cơ bản (lớp trong cùng, $n_t = 1$) tạo nên một dãy vạch được gọi là dãy Lyman, được Lyman tìm ra năm 1916.

Đối với dãy Lyman : $n_t = 1$, $n_c = 2, 3, 4 \ldots \infty$.

$$\bar{\nu} = R_H\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_c^2}\right) = R_H\left(1 - \frac{1}{n_c^2}\right)$$

Vì hiệu các mức năng lượng (ΔE) lớn nên những bức xạ thuộc dãy Lyman có ν lớn thuộc miền tử ngoại.

Khi $n_c = \infty$ ứng với bước nhảy từ lớp xa nhất về lớp trong cùng, ΔE có giá trị cực đại, khi đó ta có $\bar{\nu} = R_H$

hay $\Delta E = hc\bar{\nu} = hcR_H = \dfrac{2\pi^2 me^4}{h^2} = 2,178.10^{-11}$ erg $= 13,6$ eV

Năng lượng này chính là *năng lượng liên kết của điện tử* ở trạng thái cơ bản (năng lượng được giải phóng thường có dấu trừ). Ngược lại, khi cung cấp cho hiđro một năng lượng bằng 13,6 eV thì điện tử từ trạng thái cơ bản được giải phóng ra khỏi nguyên tử. Năng lượng này chính là *năng lượng ion hóa I* của hiđro.

Ứng với giá trị cực đại của ΔE, bức xạ phát ra có số sóng $\bar{\nu}$ cực đại $\bar{\nu} = R_H$ hay bước sóng λ cực tiểu :

$$\lambda = \frac{1}{R} = 912.10^{-8} \text{ cm} = 912 \text{ Å}$$

Vạch phổ thu được là *vạch giới hạn* của dãy Lyman

Dãy Balmer (Ban-me)

Những bức xạ được phát ra do sự chuyển điện tử từ một lớp điện tử bên ngoài ($n_c \geq 3$) về lớp L ($n_t = 2$) tạo thành dãy Balmer.

Số sóng của các bức xạ thuộc dãy này được tính theo hệ thức :

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n_c = 3,4 \ldots \infty$$

Các bức xạ thuộc dãy này nằm trong miền khả kiến, có thể quan sát được bằng mắt, đã được Balmer tìm ra đầu tiên (1885) và là dãy phổ quan trọng nhất của hiđro. Mặc dù khi đó chưa có mô hình về nguyên tử nhưng từ thực nghiệm, Balmer đã thành lập được công thức tính số sóng của các vạch phổ thuộc dãy này phù hợp với công thức trên.

Dưới đây là một số vạch phổ thường được nói đến :

H_α (màu đỏ) : $n_c = 3 \rightarrow n_t = 2$, $\lambda = 6562{,}8Å$
H_β (màu lam) : $n_c = 4 \rightarrow n_t = 2$, $\lambda = 4861{,}3Å$
H_γ (màu chàm) : $n_c = 5 \rightarrow n_t = 2$, $\lambda = 4340{,}5Å$
H_δ (màu tím) : $n_c = 6 \rightarrow n_t = 2$, $\lambda = 4101{,}7Å$

Dãy Paschen (Patxen)

Những bức xạ được phát ra ứng với những bước chuyển dịch điện tử : $n_c \geqslant 4 \rightarrow n_t = 3$ hợp thành dãy Paschen, được Paschen tìm ra năm 1908. Những bức xạ này nằm trong miền hồng ngoại, có số sóng được tính theo công thức :

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_c^2}\right) \quad , n_c = 4, 5 \ldots \infty$$

Dãy Brackett (Bracket)

Những bức xạ được phát ra do những bước nhảy điện tử : $n_c \geqslant 5 \rightarrow n_t = 4$, nằm trong miền hồng ngoại xa, tạo thành dãy Brackett được Brackett tìm ra năm 1922, có số sóng được tính theo công thức ;

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_c^2}\right) \quad , n_c = 5, 6 \ldots \infty$$

Dãy Pfund

Những bức xạ được phát ra do những bước nhảy điện tử : $n_c \geqslant 6 \rightarrow n_t = 5$ tạo thành dãy Pfund được Pfund tìm ra năm 1924, có vạch đầu nằm trong miền hồng ngoại xa với số sóng được tính theo công thức ;

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n_c^2}\right) \quad , n_c = 6, 7 \ldots \infty$$

I.4.6. NHỮNG ION GIỐNG HIĐRO

Đối với những ion giống hiđro (có một điện tử) như He^+ ($Z = 2$) ; Li^{++} ($Z = 3$) ; Be^{3+} ($Z = 4$) . .

năng lượng của điện tử được tính theo công thức :

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2} [erg] = \frac{-13,6Z^2}{n^2} [eV]$$

Số sóng của các vạch phổ được tính theo công thức :

$$\bar{\nu} = R_x Z^2 \left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2}\right)$$

Vì khối lượng của các hạt nhân này khác khối lượng của hạt nhân hiđro nên hằng số R_x có giá trị hơi khác giá trị của R_H. Ví dụ với He^+ ta có :

$$\bar{\nu} = 4R_{He} \left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2}\right) \text{ với } R_{He} = 109722,2 \text{ cm}^{-1}$$

I.4.7. SPIN CỦA ĐIỆN TỬ. ORBITAL TOÀN PHẦN

I.4.7.1. Spin

Ta đã biết, để giải thích các dữ kiện thực nghiệm về phổ phát xạ nguyên tử, năm 1925 hai nhà bác học Hà lan Uhlenbeck và Goudsmit (Ulenbêch, Gaoxmit) đã đưa ra giả thuyết về spin.

Theo Uhlenbeck và Goudsmit thì ngoài mômen động lượng xác định bằng số lượng tử l, điện tử còn có một mômen động lượng phụ thêm gọi là *mômen động lượng riêng hay mômen spin* M_s.

Uhlenbeck và Goudsmit giải thích sự tồn tại của mômen spin bằng chuyển động tự quay của điện tử. Mặc dù sự giải thích này không được chấp nhận bởi thuyết tương đối nhưng sự tồn tại của mômen spin là một thực tế khách quan.

Vì có sự tồn tại spin nên trong khuôn khổ của lí thuyết Bohr người ta cũng đã phát hiện ra là tập hợp 3 số lượng tử n, l, m chưa xác định được đầy đủ trạng thái của điện tử mà

phải có thêm số lượng tử thứ tư đặc trưng cho spin của điện tử. Tuy nhiên khi thành lập phương trình sóng, vì Schroedinger chưa chú ý đến sự hiệu chỉnh khối lượng theo thuyết tương đối Einstein nên phương trình Schroedinger, phương trình sóng của cơ học lượng tử phi tương đối không phát hiện được sự tồn tại của spin.

Trong những năm sau (1928) Dirac, nhà bác học Anh, đã dựa vào thuyết tương đối Einstein, tương đối hóa cơ học lượng tử và phát hiện được sự tồn tại của spin. Theo kết quả này thì mômen spin có giá trị tuyệt đối :

$$M_s = \sqrt{s(s+1)}\,\frac{h}{2\pi} \quad \text{với } s = 1/2$$

và hình chiếu của mômen spin trên một trục định hướng z nào đó có giá trị được xác định bằng hệ thức :

$$M_{s(z)} = m_s\,\frac{h}{2\pi} \quad \text{với } m_s = \pm s = \pm 1/2$$

Như vậy, số lượng tử spin m_s chỉ có hai giá trị.

Mômen động lượng toàn phần của điện tử bằng tổng các mômen orbital và mômen spin của điện tử. Độ lớn của mômen này được xác định bởi số lượng tử j được gọi là số lượng tử nội.

$$M_{t.ph} = \sqrt{j(j+1)}\,\frac{h}{2\pi} \quad \text{với } j = l \pm s$$

Như vậy, ứng với mỗi giá trị của l có hai giá trị của j. Trong trường hợp j = l + s người ta nói mômen động lượng orbital và mômen spin song song [1], và trong trường hợp j = l – s, người ta nói chúng đối song.

(1) Thực ra chúng tạo với nhau một góc α xác định bởi hệ thức :

$$M^2_{t.ph} = M^2 + M_s^2 + 2MM_s\cos\alpha$$

I.4.7.2. Spin và năng lượng của điện tử

Ta đã biết từ cơ học lượng tử phi tương đối ta có hệ thức :

$$E_n = \frac{2\pi^2 me^4}{n^2h^2}$$

Từ phương trình sóng tương đối hóa của Dirac người ta rút ra được biểu thức chính xác hơn :

$$E_{n,j} = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2h^2}\left[1 + \frac{\alpha^2}{n}\left(\frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n}\right)\right]$$

$\alpha = \dfrac{2\pi e^2}{hc} \approx \dfrac{1}{137}$ được gọi là hằng số cấu trúc tinh vi.

Ngoài số lượng tử n, các mức năng lượng còn phụ thuộc vào số lượng tử j. Vì có sự tách mức năng lượng nên mỗi vạch phổ của hiđro được tách ra thành một số vạch nằm sít nhau, từ đó xuất hiện cấu trúc tinh vi của các vạch phổ.

I.4.7.3. Spin và orbital toàn phần

$M_S = m_s \frac{h}{2\pi}$.

Ta đã biết hàm sóng rút ra từ cơ học lượng tử phi tương đối có dạng ψ_{nlm} (r,θ,φ). Hàm này được gọi là hàm hay orbital không gian. Hàm sóng toàn phần mô tả đầy đủ trạng thái của điện tử phải được đặc trưng thêm bằng số lượng tử spin m_s và phải chứa thêm một đối số thứ tư thường gọi là tọa độ spin σ ($\sigma = \pm 1/2$) :

$$\psi_{nlmm_s}(r,\theta,\varphi,\sigma)$$

Hàm này thường viết dưới dạng tích của hàm không gian và một hàm gọi là hàm spin. Hàm spin được kí hiệu là α hoặc β ứng với hai giá trị + 1/2 hoặc − 1/2 của σ. Như vậy, ứng với một hàm không gian ψ_{nlm} ta có hai hàm toàn phần

$$\psi_{nlm} \begin{cases} \psi_{nlm1/2} = \psi_{nlm}.\alpha \\ \psi_{nlm-1/2} = \psi_{nlm}.\beta \end{cases}$$

Ta đã biết, ứng với lớp điện tử n có n^2 hàm không gian (orbital) và vì ứng với một hàm không gian có hai hàm toàn phần nên ứng lớp với điện tử n có $2n^2$ hàm toàn phần hay $2n^2$ trạng thái điện tử khác nhau.

Ví dụ : lớp K (n = 1) có $2.1^2 = 2$ trạng thái

lớp L (n = 2) có $2.2^2 = 8$ trạng thái khác nhau

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. a. Hãy viết biểu thức tính thế năng của điện tử trong nguyên tử H.

b. Hãy viết phương trình Schroedinger cho bài toán nguyên tử H.

2. Hãy cho biết hàm sóng thu được từ việc giải phương trình Schroedinger phụ thuộc những số lượng tử nào và hãy cho biết quan hệ giữa các số lượng tử đó.

3. Hãy cho biết ý nghĩa các số lượng tử n, l, m.

4. Hãy cho biết biểu thức tính năng lượng E, biểu thức tính mômen động lượng và biểu thức tính hình chiếu của mômen động lượng thu được từ việc giải phương trình Schroedinger cho bài toán hiđro.

5. Hãy viết biểu thức toán học của hàm ψ_{100} đối với nguyên tử H. Từ hàm đó suy ra sự phân bố mật độ xác suất có mặt của điện tử.

6. Hãy vẽ sơ đồ biểu diễn các orbital p trong cùng một phân lớp.

7. Hãy cho biết năng lượng, mômen động lượng và hình chiếu của mômen động lượng của điện tử trong nguyên tử H khi điện tử ở trạng thái được mô tả bằng hàm ψ_{310}.

8. Từ biểu thức $E = \frac{-2\pi^2 me^4}{n^2h^2}$ suy ra biểu thức $E = -\frac{13,6}{n^2}$ [eV] như thế nào, hãy thực hiện phép tính cụ thể.

9. Xét nguyên tử H

a. Hãy chứng minh rằng số sóng của các vạch phổ được tính theo hệ thức

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2}\right)$$

b. Hãy tính hằng số Rydberg (R_H) bằng lí thuyết

c. Cho biết vạch Hα có bước sóng λ = 6563 Å, hãy tính hằng số R_H từ cơ sở thực nghiệm đó.

(Cho biết $h = 6,625.10^{-34}$ J.s, $c = 3.10^8$ m/s

$e = 4,8.10^{-10}$ uescgs, $m_e = 9,1.10^{-31}$ kg)

10. a. Hãy tính số sóng và bước sóng của vạch phổ đầu tiên và vạch phổ giới hạn của dãy vạch Lyman và dãy vạch Balmer

b. Hãy tính năng lượng ra erg và ra eV của photon ứng với vạch giới hạn của dãy Lyman và hãy cho biết năng lượng đó còn có ý nghĩa gì? (R_H = 109678 cm^{-1})

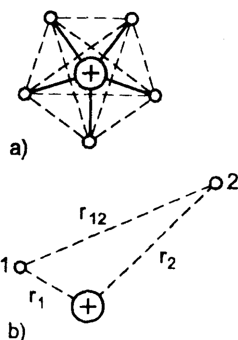
I.5. NGUYÊN TỬ NHIỀU ĐIỆN TỬ

I.5.1. NHỮNG TRẠNG THÁI CHUNG CỦA LỚP VỎ ĐIỆN TỬ

I.5.1.1. Hàm sóng và phương trình Schroedinger cho hệ nhiều điện tử

Trong nguyên tử nhiều điện tử, ngoài những tương tác giữa các điện tử và hạt nhân còn có những tương tác giữa các điện tử với nhau (H.I.27). Toàn bộ hệ điện tử như vậy tạo thành một

cấu trúc thống nhất. Do đó, về nguyên tắc người ta chỉ có thể xét tất cả lớp vỏ điện tử trong toàn bộ của nó. Trong nguyên tử không có trạng thái cá thể của từng điện tử mà chỉ có những trạng thái chung của toàn bộ lớp vỏ điện tử (hay nói chính xác hơn, chỉ có những trạng thái chung của toàn bộ nguyên tử). Những trạng thái này được mô tả bởi những hàm sóng phụ thuộc vào tọa độ của tất cả các điện tử. Ví dụ, đối với nguyên tử He (2 điện tử) hàm không gian có dạng $\psi = \psi(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2) = \psi(1,2)$ và hàm toàn phần có dạng $\psi = \psi(r_1, \theta_1, \varphi_1, \sigma_1, r_2, \theta_2, \varphi_2, \sigma_2)$



Hình I.27. a) Tương tác trong nguyên tử nhiều điện tử.
b) Nguyên tử He

Phương trình Schroedinger : $\hat{H}\psi = E\psi$

$$\text{với } \hat{H} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + U = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_1 - \frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_2 + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2}$$

Về nguyên tắc, từ việc giải phương trình Schroedinger trên, ta được các nghiệm $\psi(1,2)$ tức là những hàm mô tả những trạng thái của toàn bộ lớp vỏ điện tử và những mức năng lượng E tương ứng và từ các hàm đó ta có thể thu được mọi thông tin cần thiết về nguyên tử khảo sát (He).

Tuy nhiên như ta đã thấy, việc giải thuần tuý toán học phương trình Schroedinger cho bài toán về nguyên tử nhiều điện tử là không thực hiện được và vì vậy, người ta phải sử dụng các *phương pháp gần đúng* dựa trên những *mô hình gần đúng thích hợp*.

Trong phần sau ta sẽ xét các phương pháp gần đúng đó. Dưới đây ta cũng cần xét đến một nguyên lí đặc biệt trong cơ học lượng tử đối với hệ hạt giống nhau gọi là *nguyên lí không phân biệt các hạt cùng loại.*

I.5.1.2. Nguyên lí không phân biệt các hạt cùng loại

Ta đã biết, các hạt vĩ mô chuyển động theo những quỹ đạo xác định, do đó người ta có thể theo dõi các hạt một cách chính xác và tại từng thời điểm người ta có thể phân biệt được hạt này với hạt khác. Các hạt kinh điển như vậy là có thể phân biệt được. Ngược lại, do tính sóng của các hạt vi mô người ta không theo dõi được sự chuyển động của chúng và vì vậy theo nguyên lí không phân biệt các hạt cùng loại thì các hạt vi mô cùng loại là không thể phân biệt được.

Bây giờ ta xét xem nguyên lí không phân biệt các hạt cùng loại có hệ quả gì đến tính chất của hàm sóng mô tả hệ nhiều điện tử. Ta đã biết đối với hệ 2 hệ điện tử chẳng hạn, bình phương môđun của hàm sóng $|\psi(q_1, q_2)|^2$ biểu thị mật độ xác suất tìm thấy một điện tử có tọa độ q_1 và điện tử khác có tọa độ q_2. Theo nguyên lí không phân biệt các hạt cùng loại thì tính chất vật lí của hệ phải không đổi khi hoán vị hai điện tử nghĩa là khi đổi tọa độ của chúng cho nhau. Điều này dẫn đến kết quả là :

$$|\psi(q_1,q_2)|^2 = |\psi(q_2,q_1)|^2$$

và từ đó ta có $\psi(q_1,q_2) = \pm\psi(q_2,q_1)$

Suy rộng kết quả này cho các hệ hạt cùng loại bất kỳ ta có :

$$\psi(q_1,q_2,...q_i,...q_k,...q_n) = \pm(q_1,q_2,...q_k,...q_i,...q_n)$$

Trong trường hợp dấu của hàm sóng không đổi khi hoán vị hai hạt, người ta nói hàm sóng là *đối xứng*.

Trong trường hợp ngược lại, người ta nói hàm sóng là *phản xứng*.

Nguyên lí không phân biệt các hạt cùng loại như vậy dẫn đến hệ quả là hàm sóng toàn phần mô tả trạng thái của hệ nhiều hạt chỉ có thể là đối xứng hay phản xứng.

Việc hệ loại hạt nào được mô tả bằng hàm đối xứng và hệ loại hạt nào được mô tả bằng hàm phản xứng không suy ra

được từ những nguyên lí cơ bản của cơ học lượng tử.

Thực nghiệm cho thấy là : *Những hàm sóng toàn phần mô tả những hệ điện tử phải là những hàm phản xứng* (1).

I.5.2. MÔ HÌNH VỀ CÁC HẠT ĐỘC LẬP HAY MÔ HÌNH TRƯỜNG XUYÊN TÂM

Ta đã biết, nếu xét một cách chặt chẽ thì trong nguyên tử nhiều điện tử chỉ tồn tại những trạng thái chung của toàn bộ lớp vỏ điện tử mà về nguyên tắc ta có thể xác định được từ việc giải phương trình Schroedinger.

Tuy nhiên, như ta cũng đã biết, trong trường hợp này phương trình Schroedinger không giải được chính xác. Vì vậy người ta buộc phải tìm một phương pháp giải gần đúng, dựa trên mô hình gần đúng thích hợp, phản ánh được những đặc điểm cơ bản của nguyên tử nhiều điện tử.

Mô hình gần đúng này được gọi là *mô hình về các hạt độc lập* hay *mô hình trường xuyên tâm*. Với mô hình này người ta thừa nhận là trong nguyên tử nhiều điện tử, mỗi điện tử chuyển động *độc lập với các điện tử khác* trong một trường trung bình có *đối xứng cầu* tạo bởi hạt nhân và các điện tử khác. Vì vậy, mô hình này được gọi là mô hình về các hạt độc lập hay mô hình trường xuyên tâm.

Ta dễ dàng thấy rằng, phương pháp gần đúng này đã cho phép đưa việc giải phương trình Schroedinger cho hệ N điện tử

---

(1) Những hệ hạt sơ cấp như điện tử, proton, notron, positron có spin bằng nửa số nguyên hay những hệ hạt phức tạp cấu tạo bằng một số lẻ các hạt sơ cấp có spin bằng nửa số nguyên như những hạt nhân có số khối lẻ (^{3}He, ^{7}Li...) được mô tả bằng hàm phản xứng. Những hạt này tuân theo phép thống kê Fermi-Dirac nên được gọi là các fermion Ngược lại, những hệ hạt phức tạp được cấu tạo bằng một số chẵn các hạt sơ cấp có spin bằng nửa số nguyên (^{2}D, ^{4}He...) được mô tả bằng hàm đối xứng. Những hạt này tuân theo phép thống kê Bose-Einsteimên được gọi là các hạt boson

về việc giải N phương trình Schroedinger cho hệ đơn điện tử giống như trường hợp nguyên tử hiđro. Vì vậy, mô hình này còn được gọi là *mô hình gần đúng dạng hiđro* (type hydrogénoide).

Để cụ thể hóa, ta xét nguyên tử He. Khi xét cả hệ hai điện tử, phương trình Schroedinger có dạng phức tạp :

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_1 - \frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_2 + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2}\right) . \psi = E . \psi$$

Với mô hình gần đúng trên ta có :

Đối với điện tử 1 :

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_1 + U_1\right).\varphi_1 = E .\varphi_1$$

Đối với điện tử 2 :

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta_2 + U_2\right).\varphi_2 = E_2.\varphi_2$$

U_1 là thế năng của điện tử 1

U_2 là thế năng của điện tử 2

Trong trường hợp chung, đối với nguyên tử có N điện tử ta có N phương trình dạng hiđro :

$$\left(- \frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_i + U_i\right).\varphi_i = E_i.\varphi_i$$

Ta sẽ xét cách xác định các hàm đơn điện tử φ_i và các năng lượng E_i của mỗi điện tử. Năng lượng toàn bộ các điện tử trong nguyên tử bằng tổng các năng lượng trên :

$$E_{nt} = E_1 + E_2 + \ldots + E_N$$

Hàm sóng chung mô tả trạng thái của cả lớp vỏ điện tử bằng tích các hàm đơn điện tử trên.

Để thỏa mãn điều kiện chuẩn hóa và điều kiện phản xứng, hàm sóng chung thường được viết dưới dạng :

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \ldots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \ldots & \varphi_2(N) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \ldots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}$$

$$\varphi_1 = \varphi_{n_1 l_1 m_1 m_{s(1)}} \quad ; (1) \equiv (r_1, \theta_1, \varphi_1, \sigma_1)$$

I.5.3. CÁC ORBITAL NGUYÊN TỬ VÀ GIẢN ĐỒ NĂNG LƯỢNG CỦA CÁC ĐIỆN TỬ

I.5.3.1. Các orbital nguyên tử (AO)

Cũng như trường hợp nguyên tử hiđro, các hàm sóng đơn điện tử trong nguyên tử cũng được gọi là những *orbital nguyên tử* (các quỹ hàm). Vì trường thế được thừa nhận có đối xứng cầu nên các hàm không gian $\psi(r, \theta, \varphi)$ cũng được viết dưới dạng tích của hàm bán kính và hàm cầu. Các hàm này cũng được xác định bằng các số lượng tử n, l, m, giống như trường hợp hiđro :

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r).Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

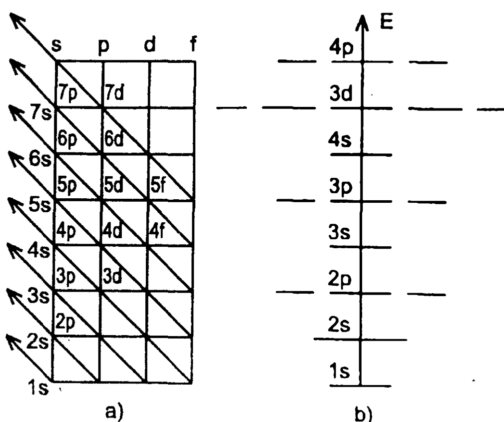
Vì hình dạng của orbital hay của các "đám mây điện tử" được quyết định bởi hàm cầu $Y(\theta, \varphi)$, phần phụ thuộc góc của hàm sóng, nên trong nguyên tử nhiều điện tử ta cũng có những orbital s(l = 0) với sự phân bố mật độ xác suất có đối xứng cầu, những hàm p(l = 1) với sự phân bố mật độ xác suất có đối xứng trục,...

Cũng như trường hợp hiđro, số lượng tử chính n (n = 1,2...∞) đặc trưng cho các lớp điện tử (hay các lớp orbital), số lượng tử phụ l (l = 0,1,...n−1) đặc trưng cho các phân lớp, số lượng tử từ m (m = 0, ±1, ...±l) đặc trưng cho sự định hướng không gian của các orbital.

Lớp n có n phân lớp, phân lớp l có 2l + 1 orbital không gian $\psi(r,\theta,\varphi)$ *và ứng với một orbital không gian có hai orbital toàn phần* $\psi(r,\theta,\varphi,\sigma)$ với hai giá trị khác nhau của spin. *Lớp n như vậy có* n^2 orbital không gian hay $2n^2$ *orbital toàn phần*

I.5.3.2. Giản đồ năng lượng của các điện tử

Trong nguyên tử nhiều điện tử, các điện tử chuyển động trong một trường thế U không phải là trường Coulomb nên năng lượng của chúng không chỉ phụ thuộc vào số lượng tử n mà còn phụ thuộc vào độ lớn của mômen động lượng nghĩa là còn phụ thuộc vào số lượng tử l. Các trạng thái đơn điện tử thường được ký hiệu vắn tắt bởi các số lượng tử n và l. Một điện tử ở trạng thái nl cũng được gọi là điện tử nl. Ví dụ một điện tử ở trạng thái 2p cũng được gọi là điện tử 2p. Giản đồ các mức năng lượng trong nguyên tử nhiều điện tử được xác định bằng quang phổ nghiệm và bằng tính toán lý thuyết. Theo *qui tắc Klechkowski*, E tăng cùng trị của (n + l), trong trường hợp hai mức có cùng trị số (n+l) thì mức nào có trị n lớn sẽ lớn hơn.



Hình 1.28. a. Qui tắc Klechkowski

b. Giản đồ năng lượng

Thí dụ :

$$E_{32} > E_{40}$$

$$E_{40} > E_{31}$$

(Muốn biết thứ tự các mức năng lượng ta vẽ sơ đồ như H.I.29a, rồi đọc dọc theo các mũi tên từ thấp lên cao).

I.5.4. NGUYÊN LÍ VỮNG BỀN. NGUYÊN LÍ PAULI. QUI TẮC HUND VÀ CẤU HÌNH ĐIỆN TỬ CỦA NGUYÊN TỬ

Trạng thái mà năng lượng của nguyên tử có giá trị cực tiểu gọi là trạng thái cơ bản.

Sự phân bố các điện tử trên các phân lớp với tổ hợp các số lượng tử n và l khác nhau được gọi là cấu hình điện tử của nguyên tử.

Cấu hình điện tử của nguyên tử thường được biểu diễn dưới dạng nl^a, $n'l'^b$, . . . ; a,b là số điện tử trên phân lớp tương ứng. Người ta còn thường biểu diễn các orbital (không gian) bằng những ô vuông gọi là các *ô lượng tử*.

Mỗi điện tử trên một orbital nào đó được biểu diễn bằng một mũi tên trong ô lượng tử tương ứng. Những điện tử có spin giống nhau được biểu diễn bằng những mũi tên cùng chiều, những điện tử có spin khác nhau được biểu diễn bằng những mũi tên khác chiều.

Ví dụ :

H : $1s^1$ 

C : $1s^2$ $2s^2$ $2p^2$   

Sự phân bố các điện tử trên các orbital ở trạng thái cơ bản tuân theo các nguyên tắc sau đây :

1. Nguyên lí vững bền

Trong nguyên tử, các điện tử sẽ chiếm cứ lần lượt các orbital có năng lượng từ thấp đến cao.

Ví dụ : Nguyên tử H có 1 điện tử, điện tử này sẽ chiếm cứ orbital 1s có năng lượng thấp nhất.

2. Nguyên lí Pauli (nguyên lí loại trừ)

Trong một nguyên tử nhiều điện tử, không thể có hai (hay nhiều) điện tử mà trạng thái của chúng được đặc trưng bởi cùng tập hợp bốn số lượng tử n, l, m, m_s như nhau.

Điều đó cũng có nghĩa là trong nguyên tử không thể có hai (hay nhiều) điện tử cùng được đặc trưng bằng một orbital toàn phần hay có cùng một trạng thái giống hệt nhau.

Vì ứng với một orbital toàn phần chỉ có thể có một điện tử nên một orbital không gian chỉ có thể có tối đa hai điện tử với spin khác nhau.

Vì lớp n có $2n^2$ orbital toàn phần nên cũng có tối đa $2n^2$ điện tử.

Trong nguyên tử nhiều điện tử, ta giả dụ nếu có hai điện tử cùng được đặc trưng bằng một orbital toàn phần như nhau thì khi hoán vị hai điện tử đó, hàm sóng của hệ phải không đổi dấu. Tuy nhiên, như ta đã biết hàm sóng của hệ nhiều điện tử phải là hàm phản xứng, vì vậy, nguyên lí Pauli phát biểu dưới dạng trên chỉ là một hệ quả tất yếu của tính phản xứng của hàm sóng mô tả hệ nhiều điện tử. Do đó, trong cơ học lượng tử, nguyên lí Pauli được phát biểu dưới dạng tổng quát như sau : *Hàm sóng toàn phần mô tả hệ nhiều điện tử phải là hàm phản xứng.*

3. Qui tắc Hund (Hun)

Trong cùng một phân lớp, ứng với cùng một mức năng lượng xác định, các điện tử sẽ được phân bố thế nào để tổng spin của chúng là cực đại.

Vì khi mỗi đôi điện tử được ghép vào cùng một orbital không gian thì spin của chúng phải ngược dấu nhau (m_s = ±1/2) và triệt tiêu lẫn nhau nên qui tắc Hund cũng có nghĩa là trong cùng một phân lớp, các điện tử sẽ được phân bố thế nào để số điện tử độc thân là tối đa và các điện tử độc thân phải có spin cùng dấu.

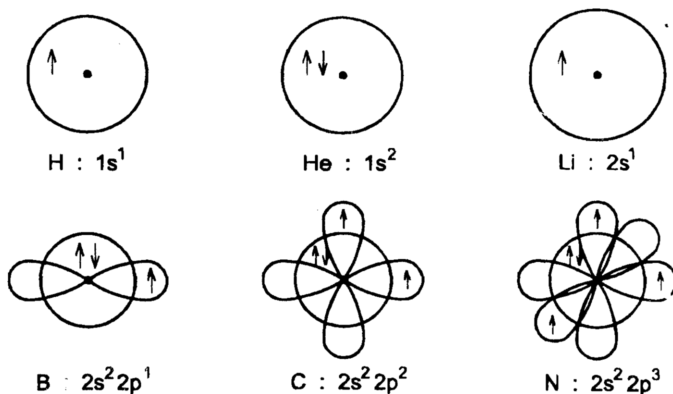
Ví dụ :

$$C : 1s^2\ 2s^2\ 2p^2\ ?$$



Hai điện tử 2p của C phân bố trên hai orbital p khác nhau, tổng spin $S = 1/2 + 1/2 = 1$

Những nguyên lí và qui tắc trên là cơ sở lí thuyết cho việc xác định sự phân bố các điện tử trên các orbital. Từ cấu hình điện tử của nguyên tử người ta có thể biểu diễn cấu tạo lớp vỏ điện tử bằng những orbital có điện tử, chủ yếu là các orbital thuộc lớp hóa trị. (Mỗi điện tử được biểu diễn bằng một mũi tên).



Hình I.29. Sơ đồ cấu tạo lớp hóa trị của một số nguyên tử

I.5.5. PHƯƠNG PHÁP GẦN ĐÚNG SLATER (XLÂYTƠ) XÁC ĐỊNH CÁC AO VÀ NĂNG LƯỢNG CỦA ĐIỆN TỬ

Ta đã biết hàm không gian bằng tích của hàm bán kính và hàm cầu tương ứng :

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r).Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

Hàm cầu Y_{lm} đã biết (phụ lục). Việc xác định hàm sóng rút lại là việc xác định hàm bán kính R_{nl}.

Từ sự nghiên cứu hàng loạt các tài liệu thực nghiệm và tính toán lí thuyết, năm 1930 Slater đã tìm ra những hệ thức gần đúng xác định hàm bán kính R_{nl} và năng lượng E_{nl} của điện tử khi điện tử ở trạng thái được mô tả bằng hàm sóng tương ứng :

$$R_{nl}(r) = c.r^{n^*-1}.e^{\frac{-Z^*}{n^*a_o}r} \qquad E_{nl} = -\frac{Z^{*2}e^2}{n^{*2}2a_o}$$

Trong đó n* được gọi là số lượng tử hiệu dụng,

$Z^* = Z-b$ là số điện tích hiệu dụng.

c là một hằng số,

$a_o = \frac{h^2}{4\pi^2me^2} \approx 0{,}53$ Å (bán kính quĩ đạo trong cùng của Bohr)

Người ta thường dùng a_o làm đơn vị dài và khi đó ta có các hệ thức đơn giản :

$$R_{nl}(r) = c.r^{n^*-1}.e^{-Z^*r/n^*} \qquad (1)$$

$$E_{nl} = -\frac{Z^{*2}e^2}{2\,.\,n^{*2}} \qquad (2)$$

Nếu năng lượng tính ra eV thì hệ thức (2) còn được viết dưới dạng :

$$E_{nl} = -\frac{13{,}6\,.\,Z^{*2}}{n^{*2}}\ [eV]$$

Bằng cách biến thiên các giá trị của n* và b (hằng số chắn) sao cho E có giá trị cực tiểu, Stater đã thiết lập được những quy tắc xác định được n* và b được gọi là các quy tắc Slater :

*1. Số lượng tử hiệu dụng n**

Tùy thuộc vào số lượng tử chính n, n* được xác định một

cách đơn giản theo bảng sau đây :

n	1	2	3	4	5	6 ...
n*	1	2	3	3,7	4,0	4,2 ...

Đối với những lớp n = 1, 2,3 thì n* trùng với n. Trong những trường hợp này người ta thay n* bằng n trong các công thức trên.

2. Hằng só chắn b

Ta đã biết, trong nguyên tử nhiều điện tử thì không phải tất cả các điện tích dương (Z+) của hạt nhân tác dụng lên điện tử cần xét (cần xác định R và E) mà một phần điện tích này đã bị chắn bởi các điện tử khác. Số điện tích bị chắn này gọi là hằng số chắn b. Số điện tích còn lại, thực tế có tác dụng lên điện tử cần xét là $Z^* = Z - b$ và được gọi là số điện tích hiệu dụng. Hiệu ứng chắn này bằng tổng hiệu ứng chắn của mỗi điện tử (trừ điện tử cần xét) nghĩa là mỗi "điện tử chắn" có một số hạng góp b' vào hằng số chắn b ($\sum b' = b$), số hạng góp này không những phụ thuộc vào "điện tử chắn" mà còn phụ thuộc vào điện tử cần xét.

Trong việc xác định hằng số chắn b người ta chia các điện tử hay các orbital thành các nhóm sau : (1s) ; (2s, 2p) ; (3s; 3p); (3d); (4s, 4p); (4d); (4f) và tính số hạng góp b' của các điện tử khác theo các qui tắc sau đây :

a. Những điện tử thuộc các nhóm orbital nằm phía ngoài của orbital cần xét không có hiệu ứng chắn đối với orbital này (b' = 0).

b. Mỗi điện tử trên các orbital thuộc cùng nhóm với orbital cần xét có số hạng góp b' = 0,35, riêng đối với nhóm 1s, số hạng góp này bằng 0,30.

c. Nếu orbital đang xét là orbital s hay p thì mỗi điện tử trên lớp orbitan phía trong (n' = n − 1) sẽ làm tăng hằng số chắn một giá trị b' = 0,85, mỗi điện tử trên những lớp orbital nằm sâu hơn (n' < n−1) sẽ có số hạng góp b' = 1,00.

d. Nếu orbital đang xét là d hay f thì mỗi điện tử thuộc những nhóm bên trong (ngay cả khi cùng lớp n) sẽ có số hạng góp như nhau : b' = 1,00.

Ví dụ :

Xét nguyên tử cacbon C (Z = 6)

a. Hằng số chắn b và điện tích hiệu dụng Z^* :

đối với orbital 1s : b = 0,30 ; $Z^* = 5,7$

đối với orbital 2s hay 2p : b = 0,35.3 + 0,85.2 = 2,75

$Z^* = 6 - 2,75 = 3,25$

b. Năng lượng :

$$E_{1s} = -13,6(5,7)^2 = -441,8 \text{ eV}$$

$$E_{2s} = E_{2p} = -13,6\frac{(3,25)^2}{4} = -35,9 \text{ eV}$$

c. Hàm R_{nl} :

$$R_{1s} = c.e^{-5,7r}$$

$$R_{2s} = R_{2p} = c.r.e^{-1.625r}$$

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Nguyên lí không phân biệt các hạt cùng loại và hệ quả của nguyên lí đó.

2. Mô hình về các hạt độc lập hay mô hình trường xuyên tâm

3. Thế nào là orbital nguyên tử? Hãy cho ví dụ.

4. Hãy viết thứ tự các mức năng lượng của 5 lớp orbital đầu trong nguyên tử nhiều điện tử.

5. Hãy viết cấu hình điện tử của các nguyên tử có số thứ tự Z = 18, Z = 19, Z = 20, Z = 21.

6. Hãy tính hằng số chắn đối với các orbital 1s, 2s, 2p trong nguyên tử C.

7. Xét nguyên tử ôxi :

a. Hãy xác định hằng số chắn của các điện tử khác đối với các điện tử 1s, 2s, 2p.

b. Hãy xác định số điện tích hiệu dụng đối với các điện tử đó.

c. Từ đó tính năng lượng của các điện tử trên và tổng năng lượng điện tử của nguyên tử ôxi.

d. Hãy viết biểu thức của các hàm R_{1s}, R_{2s}, R_{2p}.

8. a. Hãy tính năng lượng điện tử trong ion He^+

b. Áp dụng các qui tắc Slater, hãy tính năng lượng của hai điện tử trong nguyên tử He (ở trạng thái cơ bản).

c. Từ các kết quả trên, hãy tính năng lượng ion hóa I (I + He $\rightarrow$ He^+ + e) của Hêli.

9. Xét nguyên tử Li

a. Hãy tính năng lượng của nguyên tử Li và của ion Li^+ và từ kết quả thu được hãy tính năng lượng ion hóa I của Li.

b. Với các kết quả thu được, hãy viết biểu thức toán học của hàm bán kính R_{1s}, R_{2s} đối với nguyên tử Liti.

I.6. HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ, CẤU TẠO VÀ TÍNH CHẤT CỦA CÁC NGUYÊN TỬ

I.6.1. HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ

I.6.1.1. Định luật tuần hoàn

Định luật tuần hoàn được Menđêlêep, nhà bác học Nga tìm ra năm 1869 :

"Tính chất của các nguyên tố cũng như thành phần và tính chất của các đơn chất và hợp chất tạo nên từ các nguyên tố đó biến thiên một cách tuần hoàn theo chiều tăng của số điện tích hạt nhân nguyên tử"(1)

Trên cơ sở của định luật tuần hoàn, Mênđêlêep sắp xếp một cách có hệ thống các nguyên tố thành một bảng gồm những hàng và những cột gọi là hệ thống tuần hoàn (HTTH) các nguyên tố. HTTH các nguyên tố sau đó được bổ sung thêm cùng với sự phát minh ra các nguyên tố mới và cùng với sự phát triển lí thuyết về cấu tạo nguyên tử, định luật tuần hoàn có một cơ sở lí thuyết vững vàng.

I.6.1.2. Nguyên tắc sắp xếp các nguyên tố trong HTTH

1. Các nguyên tố được sắp xếp theo thứ tự tăng dần của số điện tích hạt nhân Z. Số thứ tự của các nguyên tố cho biết trực tiếp số điện tử trong nguyên tử.

2. Các nguyên tố có tính chất giống nhau được xếp trong cùng một cột (ta sẽ thấy là các nguyên tử trong cùng một cột có cấu hình điện tử của các lớp hóa trị giống nhau, trừ Hêli).

3. Mỗi hàng (bảng dài) được gọi là một chu kỳ. Mỗi chu kỳ được bắt đầu bằng một kim loại kiềm (trừ chu kỳ 1 được bắt đầu bằng hiđro) và được kết thúc bằng một khí trơ (ta cũng sẽ thấy là các nguyên tử trong cùng chu kỳ có số lớp điện tử giống nhau. Số lớp điện tử trùng với số thứ tự của chu kỳ).

I.6.1.3. Cấu trúc của HTTH

HTTH gồm 7 chu kì đánh số từ 1 đến 7.

Chu kì 1 có 2 nguyên tố

---

(1) Thực ra, Mendêlêep sắp xếp các nguyên tố theo thứ tự tăng dần của nguyên tử khối. Một cách chính xác hơn, từ năm 1913 người ta sắp xếp các nguyên tố theo chiều tăng của số điện tích hạt nhân.

Chu kì 2 và 3 : mỗi chu kì có 8 nguyên tố

Chu kì 4 và 5 : mỗi chu kì có 18 nguyên tố

Chu kì 6 có 32 nguyên tố

Chu kì 7 có 24 nguyên tố (chưa hoàn thành)

Các chu kì : 1,2,3 gọi là các chu kì ngắn

: 4,5,6,7 gọi là các chu kì dài

14 nguyên tố đứng sau lantan (thuộc chu kì 6) được gọi là *các lantanit*.

14 nguyên tố đứng sau actini (thuộc chu kì 7) được gọi là *các actinit*.

Các nguyên tố này được xếp ra ngoài bảng thành hai hàng, mỗi hàng 14 nguyên tố.

Trừ các nguyên tố xếp ra ngoài bảng, mỗi chu kì dài có 18 nguyên tố (trừ chu kì 7 chưa hoàn thành) tạo thành 18 cột. H được xếp vào cột 1, He được xếp vào cột 18.

Hai nguyên tố đầu thuộc các chu kì ngắn được xếp theo thứ tự vào cột 1 và 2, sáu nguyên tố còn lại được xếp vào các cột từ 13 đến 18.

Các nguyên tố thuộc các cột 1, 2 và các cột từ 13 đến 18 tạo thành 8 nhóm, đánh số từ I_A đến $VIII_A$ được gọi là các *nhóm chính* hay các *nhóm A*.

Mười cột giữa còn lại tạo thành 8 *nhóm phụ* hay 8 *nhóm B*, các nhóm này được đánh số theo thứ tự III_B ... $VIII_B$ và sau đó là I_B và II_B. Mỗi cột tạo thành một nhóm, riêng nhóm $VIII_B$ gồm 3 cột. Đối với 3 cột này, không chỉ các nguyên tố thuộc cùng một cột mà các nguyên tố thuộc cùng một hàng ngang cũng có tính chất giống nhau.

I.6.2. CẤU HÌNH ĐIỆN TỬ CỦA CÁC NGUYÊN TỐ

I.6.2.1. Cấu hình điện tử của các nguyên tố xét theo các chu kì

I.6.2.1.1. Các chu kì 1, 2, 3. Đặc điểm cấu hình điện tử của các nguyên tố thuộc các nhóm A

Cấu hình điện tử của 18 nguyên tử thuộc 3 chu kì đầu và 2 nguyên tử thuộc chu kì 4 được trình bày trong bảng I.3.

Bảng I.3. **Cấu hình điện tử của các nguyên tử thuộc các chu kì 1, 2, 3 và 2 nguyên tử thuộc chu kì 4**

Z	Nguyên tử	Cấu hình điện tử	Sự phân bố các điện tử trên các orbital
1	H	$1s^1$	
2	He	$1s^2$	
3	Li	[He] $2s^1$	
4	Be	[He] $2s^2$	
5	B	[He] $2s^2 2p^1$	
6	C	[He] $2s^2 2p^2$	
7	N	[He] $2s^2 2p^3$	
8	O	[He] $2s^2 sp^4$	
9	F	[He] $2s^2 sp^5$	
10	Ne	[He] $2s^2 2p^6$	
11	Na	[Ne] $3s^1$	
12	Mg	[Ne] $3s^2$	
13	Al	[Ne] $3s^2 3p^1$	
14	Si	[Ne] $3s^2 3p^2$	
15	P	[Ne] $3s^2 3p^3$	
16	S	[Ne] $3s^2 3p^4$	
17	Cl	[Ne] $3s^2 3p^5$	
18	Ar	[Ne] $3s^2 3p^6$	
19	K	[Ar] $4s^1$	
20	Ca	[Ar] $4s^2$	

Trong cách viết cấu hình điện tử của các nguyên tử người ta thường sử dụng các ký hiệu [He] thay cho $1s^2$; [Ne] thay cho $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$, ... vì đó là cấu hình điện tử của các nguyên tử khí trơ He, Ne, ... tương ứng.

Vì nguyên tử của một nguyên tố đứng sau có nhiều hơn một điện tử so với nguyên tử của nguyên tố đứng trước nên muốn xác định cấu hình điện tử của một nguyên tử ta căn cứ vào cấu hình điện tử của nguyên tử đứng trước rồi xét xem điện tử bổ sung này được phân bố trên phân lớp nào. Người ta hình dung sự bổ sung thêm một điện tử vào một phân lớp như là *sự xây dựng lớp vỏ điện tử* trên phân lớp đó.

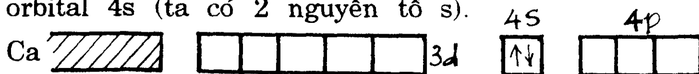
Các nguyên tố vừa xét đều là các nguyên tố thuộc các nhóm A. Ta thấy khi đi từ một nguyên tố đến nguyên tố tiếp theo, các điện tử được phân bố bổ sung thêm vào lớp ngoài cùng. Một cách đại cương, người ta định nghĩa :

Các nguyên tố thuộc các nhóm A là các nguyên tố mà sự xây dựng lớp vỏ điện tử được thực hiện trên các phân lớp s (các nguyên tố s) hay trên các phân lớp p (các nguyên tố p) thuộc lớp ngoài cùng.

I.6.2.1.2. Các chu kì 4, 5. Các nguyên tố thuộc các nhóm B (các nguyên tố chuyển tiếp)

Chu kì 4 :

Ta đã biết, mức 4s thấp hơn mức 3d. Vì vậy, mặc dù phân lớp 3d còn hoàn toàn trống nhưng điện tử thứ 19 lại phân bố vào lớp thứ 4 và ta có kali (K), nguyên tố đầu của chu kì 4. Nguyên tố tiếp theo là canxi (Ca), điện tử thứ 20 phân bố tiếp theo vào orbital 4s (ta có 2 nguyên tố s).



Vì tiếp theo mức 4s là mức 3d nên điện tử thứ 21 trong nguyên tử scandi (Sc) lại trở lại phân bố trên phân lớp 3d. Vì phân lớp 3d có thể nhận thêm 10 điện tử nên trong 10 nguyên tử :

Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn

các điện tử phân bố thêm vào các orbital thuộc phân lớp này : các nguyên tố này chính là các *nguyên tố thuộc các nhóm B (các nguyên tố chuyển tiếp) hay các nguyên tố d.*

Các nguyên tố d hay các nguyên tố chuyển tiếp là những nguyên tố mà trong nguyên tử của chúng sự xây dựng lớp vỏ điện tử được thực hiện trên phân lớp d thuộc lớp thứ hai tính từ ngoài vào.

Đối với 6 nguyên tố tiếp theo từ gali (Ga, Z = 31) đến kripton (Kr, Z = 36) điện tử lại được phân bố ở lớp ngoài cùng, trên phân lớp p. Ta lại có 6 nguyên tố p thuộc các nhóm A.

Chu kì 4 kết thúc bằng khí trơ kripton với các phân lớp 4s và 4p bão hòa điện tử.

Chu kì 5

Tương tự như chu kì 4 ta có :

2 nguyên tố s : Rb, Sr

10 nguyên tố d : Y, Zn, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd

6 nguyên tố p : In, Sn, Sb, Te, I, Xe (Z = 54)

Chu kì 5 chấm dứt ở khí trơ Xe với các phân lớp 5s, 5p bão hòa điện tử.

I.6.2.1.3. Các chu kì 6, 7. Các nguyên tố lantanit, actinit (nguyên tố f)

Chu kì 6

Mức 6s thấp hơn các mức 4f, 5d, 5f nên mặc dù với Xe, các phân lớp 5d, 5f và ngay cả 4f thuộc lớp thứ 4 còn trống nhưng điện tử thứ 55 lại được phân bố trên phân lớp 6s và ta có nguyên tố xesi (Cs), nguyên tố đầu tiên của chu kì 6. Tiếp theo Cs và Ba ([Xe]$6s^2$) là lantan (Z = 57). Ở đây điện tử thứ 57 phân bố vào phân lớp 5d (lantan như vậy là nguyên tố d). Sau lantan là Ce. Bắt đầu từ Ce các điện tử phân bố trên phân lớp 4f thuộc lớp thứ 3 tính từ ngoài vào. Vì phân lớp này có

thể chứa được 14 điện tử nên từ Ce (Z = 58) đến Lu (Z = 71) các điện tử phân bố tuần tự trên 7 orbital thuộc phân lớp 4f.

Một cách đại cương người ta định nghĩa : *những nguyên tố f (các lantanit và actinit) là các nguyên tố mà trong nguyên tử của chúng sự xây dựng lớp vỏ điện tử được thực hiện trên phân lớp f thuộc lớp thứ 3 tính từ ngoài vào.*

Vì 14 nguyên tố trên đứng sau lantan nên chúng được gọi là các lantanit.

Sau các lantanit là Hf (Z = 72). Từ Hf đến Hg (Z = 80) các điện tử tiếp tục phân bố trên phân lớp 5d. Kể cả lantan ta có 10 nguyên tố d.

Từ Tl (Z = 81) đến Rn (Z = 96) các điện tử điền vào phân lớp 6p. Chu kì 6 chấm dứt ở radon (Rn).

Chu kì 7

Tương tự như chu kì 6, chu kì 7 có hai nguyên tố s (Fr, Ra) 14 nguyên tố f (được gọi là các nguyên tố actinit) và mới tìm được 8 nguyên tố d.

I.6.2.2. Cấu hình điện tử của các nguyên tố xét theo các nhóm

I.6.2.2.1. Các nguyên tố thuộc các nhóm A (nhóm chính)

Những điện tử hóa trị là các điện tử dễ tham gia vào sự hình thành các liên kết hóa học. Đối với các nguyên tố thuộc các nhóm A thì điện tử hóa trị là các điện tử thuộc lớp ngoài cùng.

Dưới đây (bảng I.4) là cấu hình điện tử (chỉ xét lớp ngoài cùng) của các nguyên tố thuộc các nhóm A.

Bảng 1.4. **Các nguyên tố A**

Nhóm / Chu kì	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	H s^1							He $1s^2$
2	Li $2s^1$	Be $2s^2$	B $2s^2 2p^1$	C $2s^2 2p^2$	N $2s^2 2p^3$	O $2s^2 2p^4$	F $2s^2 2p^5$	Ne $2s^2 2p^6$
3	Na $3s^1$	Mg $3s^2$	Al $3s^2 3p^1$	Si $3s^2 3p^2$	P $3s^2 3p^3$	S $3s^2 3p^4$	Cl $3s^2 3p^5$	Ar $3s^2 3p^6$
4	K $4s^1$	Ca $4s^2$	Ga $4s^2 4p^1$	Ge $4s^2 4p^2$	As $4s^2 4p^3$	Se $4s^2 4p^4$	Br $4s^2 4p^5$	Kr $4s^2 4p^6$
5	Rb $5s^1$	Sr $5s^2$	In $5s^2 5p^1$	Sn $5s^2 5p^2$	Sb $5s^2 5p^3$	Te $5s^2 5p^4$	I $5s^2 5p^5$	Xe $5s^2 5p^6$
6	Cs $6s^1$	Ba $6s^2$	Tl $6s^2 6p^1$	Pb $6s^2 6p^2$	Bi $6s^2 6p^3$	Po $6s^2 6p^4$	At $6s^2 6p^5$	Rs $6s^2 6p^6$
7	F $7s^1$	Ra $7s^2$						

Nhận xét :

1. Các nguyên tố thuộc cùng một nhóm có cùng số điện tử hóa trị (trừ He). Chính sự giống nhau về cấu hình điện tử của lớp hóa trị là nguyên nhân của sự giống nhau về tính chất của các nguyên tố trong cùng một nhóm.

2. Số thứ tự của nhóm (I, II, ...) trùng với số điện tử ở lớp ngoài cùng (trừ He).

3. Các nguyên tố thuộc hai nhóm đầu (và He) là các nguyên tố s. Các nguyên tố thuộc 6 nhóm sau (trừ He) là các nguyên tố p.

4. Các nguyên tố thuộc nhóm I_A là những nguyên tố đầu của các chu kì, trừ hiđro còn các nguyên tố khác đều là các kim loại kiềm. Các nguyên tố thuộc nhóm $VIII_A$ là những nguyên tố đứng cuối các chu kì, chúng đều là các khí trơ.

5. Cấu hình điện tử của lớp hóa trị được lặp đi lặp lại trong các chu kì. Đó chính là nguyên nhân của sự biến thiên tuần hoàn về tính chất của các nguyên tố.

6. Mặc dù Hêli không có cấu hình s^2p^6 nhưng có lớp điện tử bão hòa (lớp K) nên cũng có tính chất giống tính chất của các khí trơ khác.

Hiđrô có một điện tử trên phân lớp s nên có tính chất gần giống các kim loại kiềm (dễ bỏ điện tử) nhưng lại đứng ngay trước khí trơ He nên mặt khác hiđrô lại có tính chất giống các nguyên tố thuộc nhóm VII_A.

I.6.2.2.2. Các nguyên tố thuộc các nhóm B (nhóm phụ)

Cấu hình điện tử $(n-1)d^ans^b$ của các nguyên tố thuộc các nhóm B được ghi trong bảng I.5.

Bảng I.5

Nhóm / Chu kì	III_B	IV_B	V_B	VI_B	VII_B	$VIII_B$			I_B	II_B
Cấu hình	d^1s^2	d^2s^2	d^3s^2	d^5s^1	d^5s^2	d^6s^2	d^7s^2	d^8s^2	$d^{10}s^1$	$d^{10}s^2$
4	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
5	Y	Zn	Nb d^4s^1	Mo	Tc d^6s^1	Ru (d^7s^1)	Rh (d^7s^1)	Pd (d^7s^1)	Ag	Cd
6	La	Hf	Ta	W d^4s^2	Re	Os	Ir	Pt (d^9s^1)	Au	Hg
7	Ac	Ku	Ns	106	107	108	109	110		

Nhận xét :

1. Trong trường hợp chung, các nguyên tử có cấu hình d^xs^2 (x = 1 ... 10). Tuy nhiên, các mức ns và (n−1)d nằm sát nhau nên tùy cấu hình cụ thể, mức (n−1)d có thể thấp hơn mức ns và điện tử có thể chuyển từ mức ns về mức (n−1)d, đặc biệt đối với nhóm Cr và nhóm Cu. Vì loại cấu hình mà phân lớp nửa bão hòa hay bão hòa là cấu hình vững bền nên các nguyên tố thuộc nhóm Cr có cấu hình d^5s^1, các nguyên tố thuộc nhóm Cu có cấu hình $d^{10}s^1$.

2. Vì có năng lượng tương đối cao (kém bền) nên các điện tử d cũng có khả năng hình thành các liên kết hóa học, do đó trong trường hợp chung chúng cũng được coi là các điện tử hóa trị.

3. Vì lí do này mà các nguyên tử có cấu hình d^1s^2, d^2s^2, d^3s^2, d^4s^2 (hay d^5s^1), d^5s^2, d^6s^2 được xếp lần lượt vào các nhóm từ III_B đến $VIII_B$. Như vậy, đối với những nguyên tố này, số điện tử hóa trị cũng trùng với số thứ tự của nhóm. Đặc biệt, đối với những nguyên tử có cấu hình $d^{10}s^1$, $d^{10}s^2$, vì phân lớp d bão hòa đặc biệt vững bền nên trong trường hợp chung, tính chất hóa học của chúng thường do các điện tử s quyết định. Vì vậy chúng được xếp theo thứ tự vào các nhóm I_B, II_B.

4. Trong đa số trường hợp, các nguyên tố thuộc các nhóm chính và phụ với số thứ tự giống nhau (ví dụ V_A và V_B) thì có cấu hình điện tử khác nhau nhưng có số điện tử hóa trị giống nhau nên chúng có tính chất ít nhiều giống nhau. Vì vậy, trong HTTH dạng ngắn chúng được coi là các nguyên tố thuộc các phân nhóm chính và phụ thuộc cùng một nhóm.

I.6.2.2.3. Các nguyên tố lantanit và actinit (các nguyên tố f)

Các nguyên tố f được ghi trong bảng I.6

Bảng I.6. **Các nguyên tố f**

Họ lantan	Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
Họ actini	Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr

Trong trường hợp chung, các lớp ngoài có cấu hình :

$$(n - 2) f^{x} (n - 1) d^{o(1)} ns^2$$

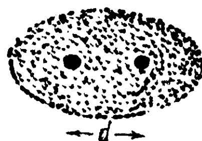
Như vậy, nhìn chung trong cùng một họ, cấu hình của các nguyên tử chỉ khác nhau về số điện tử trên phân lớp f thuộc lớp thứ 3 tính từ ngoài vào. Vì vậy tính chất hóa học của chúng rất ít khác nhau và giống tính chất của lantan hoặc actini. Do đó có khi người ta tính cả lantan vào họ lantan và actini vào họ actini (mỗi họ gồm 15 nguyên tố).

I.6.3. SỰ BIẾN THIÊN TUẦN HOÀN MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA CÁC NGUYÊN TỐ

Trong phần này chúng ta tìm hiểu về quy luật biến thiên của một số tính chất của các nguyên tố.

I.6.3.1. Bán kính nguyên tử

Như ta đã biết, sự chuyển động của điện tử trong nguyên tử tuân theo quy luật của chuyển động sóng. Vì vậy, một cách chặt chẽ người ta không thể nói đến một ranh giới rõ rệt giữa nguyên tử và không gian xung quanh. Tuy nhiên, thực nghiệm cho thấy là, trong những điều kiện xác định, khoảng cách giữa hai nguyên tử nhất định nằm cạnh nhau trong phân tử (ví dụ như trong phân tử H_2, như hình vẽ) hay trong tinh thể (ví dụ, tinh thể



Hình I.30. Bán kính nguyên tử hiđrô r : d/2

kim loại) có một giá trị xác định. Vì vậy, một cách gần đúng người ta coi khoảng cách d giữa hai hạt nhân là tổng bán kính của hai nguyên tử cạnh nhau.

$$d = r_1 + r_2$$

Và, nếu hai nguyên tử này giống nhau thì bán kính nguyên tử được coi là bằng nửa khoảng cách trên $r = \frac{d}{2}$. Bán kính thu được gọi là *bán kính thực nghiệm quy ước.*[1]

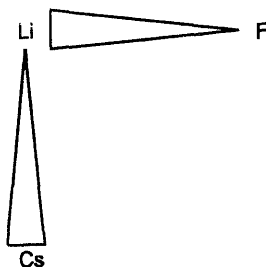
Trong cùng một chu kì (các nguyên tử có cùng số lớp điện tử như nhau) khi số điện tích hạt nhân tăng thì bán kính nguyên tử giảm.

Ví dụ :

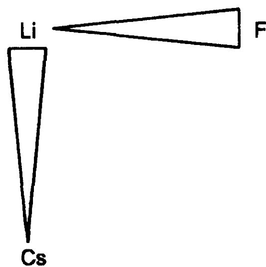
Nguyên tử	Li	Be	B	C	N	O	F
f (Å)	1,55	1,30	0,98	0,77	0,70	0,66	0,64

Điều này được giải thích bằng sự tăng lực hút của hạt nhân đối với các điện tử.

Trong cùng một nhóm chính, bán kính nguyên tử tăng dần từ trên xuống dưới.



Hình I.31



Hình I.32

(1) Ngoài bán kính thực nghiệm quy ước người ta còn đưa ra khái niệm bán kính nguyên tử lí thuyết (cũng có tính quy ước). Đó là khoảng cách từ hạt nhân đến cực đại của hàm phân bố theo bán kính của orbital ngoài cùng có điện tử (cần chú ý là hàm này không biểu thị mật độ xác suất).

Ví dụ :

Nguyên tử	Li	Na	K	Rb	Cs
r (A)	1,55	1,89	2,36	2,48	2,68

Điều này được giải thích bằng sự tăng số lớp điện tử, từ trên xuống dưới.

Đối với những ion cùng điện tích (điện tích ion), sự biến thiên bán kính ion cũng giống như sự biến thiên bán kính nguyên tử.

I.6.3.2. Năng lượng ion hóa nguyên tử

Năng lượng ion hóa nguyên tử là năng lượng tối thiểu cần thiết để tách một điện tử ở trạng thái cơ bản ra khỏi nguyên tử. Năng lượng ion hóa thường được biểu thị bằng đơn vị electron - vôn (eV). Trong nguyên tử H chẳng hạn, ở trạng thái cơ bản, điện tử chuyển động trên orbital 1s. Khi muốn bứt điện tử này ra khỏi nguyên tử, ta cần cung cấp cho nguyên tử một năng lượng tối thiểu bằng 13,6 eV. Như vậy năng lượng ion hóa của H bằng 13,6 eV.

Đối với nguyên tử nhiều điện tử thì ngoài năng lượng ion hóa I_1 người ta còn xét đến năng lượng ion hóa I_2, I_3 ..., nghĩa là năng lượng cần thiết để tách điện tử thứ hai, thứ ba, ... ở trạng thái cơ bản ra khỏi ion.

Trong trường hợp chung, đối với cùng một chu kì, năng lượng ion hóa tăng từ trái sang phải. Điều này được giải thích bằng sự tăng điện tích hạt nhân trong khi số lớp điện tử không thay đổi. Tuy nhiên, ở đây cũng có một số ngoại lệ : khi đi từ nhóm II_A đến nhóm III_A cũng như từ nhóm V_A đến nhóm VI_A ta lại thấy có sự giảm năng lượng ion hóa. Sự giảm năng lượng I từ Be đến B chẳng hạn được giải thích bằng sự liên kết kém bền vững của điện tử p trong nguyên tử B so với điện tử s trong Be. Sự giảm năng lượng I từ N đến O được giải thích bằng tương tác đẩy giữa hai điện tử 2p trên cùng một orbital trong nguyên tử O. Trong cùng một nhóm,

năng lượng ion hóa giảm từ trên xuống dưới. Điều này được giải thích bằng sự tăng khoảng cách từ hạt nhân đến điện tử ngoài cùng khi số lớp điện tử tăng : I(Li) = 5,390 eV, I(Cs) = 3,893 eV. Năng lượng ion hóa như vậy biến thiên ngược chiều với chiều biến thiên của bán kính nguyên tử. Xesi có năng lượng ion hóa nhỏ nhất nên thường được sử dụng làm tế bào quang điện.

I.6.3.3. Ái lực điện tử

Ái lực điện tử E là năng lượng được giải phóng khi nguyên tử nhận thêm một điện tử để trở thành một ion âm :



$$A + e \rightarrow A^-$$

Ví dụ, đối với F : $F + e \rightarrow F^-$, E = 3,45 eV.

Ái lực điện tử của các nguyên tố rất khó xác định bằng thực nghiệm. So với các nguyên tố trong cùng một chu kì, các halôgien có ái lực điện tử lớn nhất vì khi thu thêm một điện tử, ion được tạo thành có cấu hình vững bền của khí trơ đứng sau. Nói chung, những nguyên tố đứng trước một nguyên tố có các phân lớp nửa bão hòa hay bão hòa thường có ái lực điện tử tương đối lớn.

I.6.3.4. Độ âm điện

Độ âm điện $\mathcal{X}$ đặc trưng cho khả năng hút các điện tử của nguyên tử trong phân tử hay khuynh hướng kết hợp điện tử của nguyên tử khi tạo thành liên kết hóa học. Vào khoảng giữa thế kỷ này người ta đã đề nghị khoảng 20 hệ thống độ âm điện khác nhau dựa trên những thuộc tính khác nhau của nguyên tử và phân tử.

Hệ thống độ âm điện của Mulliken (Muliken, 1934) dựa trên cơ sở của năng lượng ion hóa I và ái lực điện tử E của nguyên tử :

$$\mathcal{H} = \frac{I + E}{2}$$

Người ta quy ước chọn độ âm điện của liti với

$$E + I = 128 \text{ kcal/mol} = 523 \text{ kJ/mol}$$

làm đơn vị và với quy ước trên, độ âm điện của các nguyên tố khác được tính theo hệ thức :

$$\mathcal{H} = \frac{I + E}{128 \text{ kcal/mol}} \text{ hay } \mathcal{H} = \frac{I + E}{523 \text{ kJ/mol}}$$

Hệ thống độ âm điện của Pauling (1923) dựa trên cơ sở của năng lượng phân li liên kết.

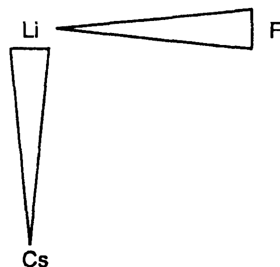
Gọi $E_D(A\text{-}A)$; $E_D(B\text{-}B)$; $E_D(A\text{-}B)$ lần lượt là năng lượng phân li của các phân tử A_2, B_2, AB và

$\Delta = E_D(A-B) - \sqrt{E_D(A - A) \cdot E_D(B - B)}$ thì theo Pauling : hiệu độ âm điện của hai nguyên tử A và B có thể được xác định theo hệ thức :

$$\mathcal{H}_A - \mathcal{H}_B = k \cdot \sqrt{\Delta} = 0{,}208 \cdot \sqrt{\Delta(\text{kcal/mol})} = 0{,}088\sqrt{\Delta(\text{kJ/mol})}$$

Trên cơ sở đó Pauling thành lập hệ thống độ âm điện của các nguyên tố với sự thừa nhận độ âm điện của flo bằng 4.

Nói chung, các hệ thống độ âm điện đều cho những thang âm điện tương đối phù hợp. Trong cùng một chu kì, độ âm điện của các nguyên tố tăng cùng số điện tích hạt nhân (trừ một số ngoại lệ) và trong các nhóm chính (A), nói chụng độ âm điện giảm khi số điện tích hạt nhân tăng.



Hình I.33

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Hãy cho biết nguyên tắc sắp xếp các nguyên tố trong bảng tuần hoàn Menđêlêep.

2. Có phải điện tích hạt nhân nguyên tử bằng số electron ở lớp vỏ nguyên tử không ?

3. Hãy cho biết cấu trúc của HTTH các nguyên tố (số chu kì, số nguyên tố trong các chu kì, số nhóm A, số nhóm B).

4. Hãy phân biệt các nguyên tố : nguyên tố thuộc các nhóm chính, nguyên tố thuộc các nhóm phụ, nguyên tố lantanit và actinit.

5. Hãy viết cấu hình điện tử của các nguyên tố có Z = 6, Z = 9, Z = 10, Z = 20, Z = 21, Z = 31.

6. Hãy cho biết quan hệ giữa số điện tử ở lớp ngoài cùng của các nguyên tố thuộc các nhóm chính và số thứ tự của các nhóm. Tại sao hêli chỉ có 2 điện tử ở lớp ngoài cùng lại xếp vào nhóm $VIII_A$.

7. Hiđrô có 1 điện tử ở lớp ngoài cùng giống như các kim loại kiềm. Hỏi tại sao hiđrô lại không được coi là một nguyên tố thuộc nhóm kim loại kiềm ?

8. Tại sao các nguyên tố thuộc nhóm đồng lại được xếp vào nhóm I_B, các nguyên tố thuộc nhóm kẽm lại được xếp vào nhóm II_B ?

9. a. Hãy cho biết thế nào là một nguyên tố chuyển tiếp ? Bằng các ô lượng tử hãy viết cấu hình điện tử của lớp ngoài cùng và phân lớp d thuộc lớp sát lớp ngoài cùng của các nguyên tố chuyển tiếp thuộc chu kì 4.

b. Hãy cho biết đặc điểm về cấu hình điện tử của Cr và Cu, giải thích đặc điểm đó.

10. Hãy cho biết quy luật chung về sự biến thiên năng lượng ion hóa I_1 của các nguyên tố thuộc các nhóm chính trong một

chu kì và trong một nhóm. Hãy giải thích tại sao khi đi từ nguyên tố thuộc nhóm II_A đến nguyên tố thuộc nhóm III_A, từ nguyên tố thuộc nhóm V_A đến nguyên tố thuộc nhóm VI_A lại có sự giảm năng lượng ion hóa của các nguyên tử.

Chương II

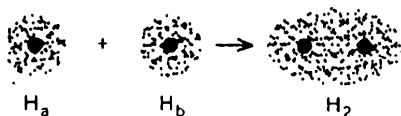
CẤU TẠO PHÂN TỬ VÀ LIÊN KẾT HÓA HỌC

II.1. KHÁI QUÁT VỀ PHÂN TỬ VÀ LIÊN KẾT HÓA HỌC CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN

II.1.1. KHÁI NIỆM PHÂN TỬ

Khái niệm phân tử được Avogađro, nhà bác học Ý đưa ra đầu tiên năm 1811. Trong một định luật được gọi là định luật Avogadro, khái niệm phân tử được sử dụng để chỉ những hạt nhỏ nhất của một chất khí có khả năng tồn tại độc lập, chứa ít nhất là 2 nguyên tử(*).

Theo lí thuyết cấu tạo kinh điển thì "phân tử gồm một số có giới hạn các nguyên tử kết hợp với nhau bằng những liên kết hóa học".



Hình II.1. Sự hình thành phân tử H_2 từ 2 nguyên tử H

Để có một quan niệm chính xác hơn về phân tử, ta xét sự hình thành phân tử H_2 từ hai nguyên tử H.

Khi 2 nguyên tử hiđro tiến lại gần nhau thì sự tương tác giữa các hạt này dẫn đến sự hình thành một *cấu trúc mới* tức là phân tử H_2 (H.II.1) có năng lượng cực tiểu, thấp hơn tổng năng lượng của 2 nguyên tử hiđro riêng rẽ H_a và H_b.

(*) Trừ các khí trơ, tồn tại dưới dạng nguyên tử (khi đó chưa được biết)

Trong phân tử H_2 hai điện tử không phải chuyển động riêng rẽ chỉ trong trường lực của một proton mà cùng chuyển động trong trường lực của cả hai hạt nhân trong không gian chung của cả phân tử.

Ta dễ dàng nhận thấy rằng, nếu nói một cách chính xác thì trong phân tử không còn tồn tại những nguyên tử xuất phát với cấu trúc ban đầu và sự liên kết trong phân tử không phải đơn giản là sự nối kết *giữa nguyên tử này với nguyên tử khác.*

Theo quan niệm hiện nay :

Phân tử gồm một số có giới hạn các hạt nhân nguyên tử và các điện tử tương tác với nhau và được phân bố một cách xác định trong không gian tạo thành một cấu trúc vững bền.

Hiểu theo nghĩa rộng, khái niệm phân tử không phải chỉ bao gồm những phân tử trung hòa (H_2, CO) mà còn bao gồm cả những ion phân tử (NO_3^-, H_2^+, ...), những ion phức ($[Fe(CN)_6]^{4-}$, ...) và những gốc tự do (.OH, $.CH_3$).

Trong các tinh thể (ví dụ : tinh thể natri, tinh thể cacbon, tinh thể muối ăn), số nguyên tử hay số ion là vô hạn định, chúng không tạo thành những phân tử độc lập. Những phân tử riêng lẻ (Na_2, C_2, NaCl) chỉ tồn tại ở nhiệt độ cao.

Giữa các phân tử cũng có một tương tác yếu gọi là tương tác Van der Waals (Van đec Van). Vì vậy, tùy theo các điều kiện về nhiệt độ và áp suất, các phân tử không chỉ tồn tại ở trạng thái khí, phân tán mà còn tồn tại ở những trạng thái ngưng tụ (lỏng; rắn).

II.1.2. THUYẾT ĐIỆN TỬ VỀ HÓA TRỊ (1916)

Thuyết điện tử về hóa trị xuất hiện sau khi có mô hình nguyên tử Bohr (1913) và trước khi có CHLT (1926). Vì vậy thuyết này vẫn được coi là thuyết kinh điển hay một thuyết phi

cơ học lượng tử. Kết hợp với các dữ liệu về quang phổ nghiệm, thuyết Bohr đã cho phép xác định số điện tử trên các lớp và phân lớp quỹ đạo.

Xét về mặt cấu trúc, ta đã biết, trừ nguyên tử hêli có 2 điện tử ở lớp thứ nhất (bão hòa) còn các nguyên tử khí trơ khác đều có 8 điện tử ở lớp ngoài cùng (s^2p^6).

Xét về mặt tính chất, các khí trơ rất ít hoạt động hóa học : nguyên tử của chúng không liên kết với nhau tạo thành phân tử, chúng tồn tại trong tự nhiên dưới dạng nguyên tử tự do riêng rẽ.

Vì vậy, cấu trúc với 8 điện tử ở lớp ngoài cùng là một cấu trúc đặc biệt vững bền.

Theo *quy tắc bát tử (Octet)* thì *các nguyên tử của các nguyên tố có khuynh hướng liên kết với các nguyên tử khác để đạt được cấu trúc điện tử vững bền của các khí trơ với 8 (hoặc đối với hêli là 2) điện tử ở lớp ngoài cùng.*

Tùy theo tương quan về tính chất của các nguyên tử tham gia liên kết, có thể có 2 cách chính đạt được cấu hình vững bền của các khí trơ :

- Sự chuyển điện tử từ nguyên tử này sang nguyên tử khác
- Sự góp chung các điện tử

Từ đó xuất hiện hai loại liên kết cơ bản là *liên kết ion* và *liên kết cộng hóa trị*.

Quy tắc bát tử cũng như giả thuyết về sự hình thành liên kết cộng hóa trị và liên kết ion của Lewis (Liuyt) và Kossel (Côtxen) được Langmuir (Lăngmuya) phát triển thành *thuyết điện tử về hóa trị*.

Langmuir phân biệt hai loại hóa trị :

1. *Hóa trị ion* của một nguyên tố là số điện tử mà nguyên tử của nguyên tố đó đã bỏ ra (hóa trị dương) hay thu thêm (hóa trị âm).

2. *Cộng hóa trị* của một nguyên tố là số cặp điện tử chung mà nguyên tử tương ứng có chung với các nguyên tử khác.

II.1.3. SỰ PHÂN LOẠI CÁC LIÊN KẾT

Ngoài liên kết ion và liên kết cộng hóa trị, theo lí thuyết kinh điển còn loại liên kết thứ ba được gọi là liên kết kim loại và cuối cùng người ta còn kể đến loại liên kết yếu giữa các phân tử thường được gọi là tương tác giữa các phân tử.

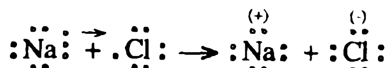
1. Liên kết ion

Trên cơ sở của quy tắc bát tử, Kossel nhà bác học Đức cho rằng một loại liên kết có thể được hình thành : .

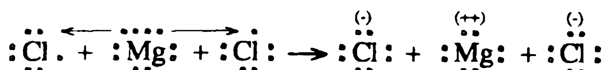
– Bằng sự chuyển điện tử từ nguyên tử này sang nguyên tử khác

– Bằng lực hút tĩnh điện giữa các ion tích điện trái dấu được hình thành

Sự hình thành liên kết ion trong phân tử NaCl được tóm tắt trong sơ đồ sau :



Sự hình thành liên kết ion trong phân tử nhiều nguyên tử $MgCl_2$ được tóm tắt trong sơ đồ dưới đây :



Lực hút tĩnh điện giữa các ion không định hướng, một ion dương có tác dụng hút đối với nhiều ion âm và ngược lại, vì vậy các hợp chất ion thường tồn tại ở dạng tinh thể.

Các phân tử ion riêng rẽ chỉ tồn tại ở nhiệt độ cao ($1440^{o}C$ đối với NaCl). Trên thực tế, liên kết ion điển hình chỉ hình

thành trong tinh thể giữa các kim loại điển hình và các phi kim điển hình.

Hóa trị của một nguyên tố trong hợp chất ion được gọi là *điện hóa trị* hay *hóa trị ion* của nguyên tố đó.

Tương đương với định nghĩa của Langmuir, người ta còn có thể định nghĩa : *Hóa trị ion của một nguyên tố là số điện tích của ion đó.*

Trong hợp chất $MgCl_2$, magie có hóa trị dương hai, clo có hóa trị âm một[1].

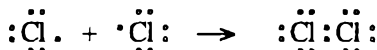
2. Liên kết cộng hóa trị (liên kết nguyên tử)

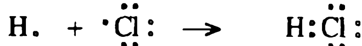
Cùng năm 1916, nhà khoa học Mỹ Lewis (Liuyt) nêu lên giả thuyết cho rằng trong những phân tử như H_2, Cl_2, CH_4 (các hợp chất phi ion), sự hình thành liên kết giữa hai nguyên tử được thực hiện bằng một hay nhiều cặp điện tử chung cho hai nguyên tử và với sự hình thành những cặp điện tử chung, các nguyên tử tương tác có *cấu hình điện tử vững bền* của các khí trơ tương ứng.

Loại liên kết này được gọi là *liên kết cộng hóa trị* hay *liên kết nguyên tử.*

Sự hình thành liên kết cộng hóa trị trong các phân tử hai nguyên tử H_2, Cl_2, HCl được mô tả bằng các sơ đồ sau :







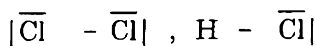
Các công thức trên gọi là *công thức điện tử*. Đôi điện tử chung được gọi là đôi hay *cặp điện tử liên kết*. Theo quy ước

---

(1) Vì hóa trị là một số (số điện tử, số liên kết) nên nếu viết hóa trị của magie là 2 + của clo là 1 − thì không đúng vì đó là những điện tích, ngược lại nếu viết +2 hay −1 thì cũng không đúng vì đó là một số đại số, quy ước về số oxi hóa.

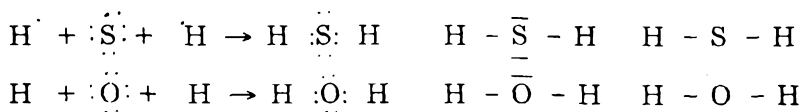
chung, mỗi cặp điện tử chung được tính là *một liên kết* và được biểu diễn bằng một gạch (vạch) nối giữa ký hiệu các nguyên tử H – H, Cl – Cl, H – Cl.

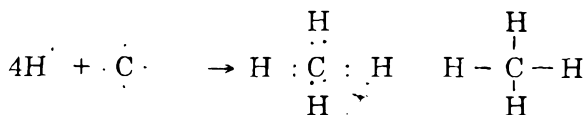
Các công thức này thường được gọi là *công thức cấu tạo*. Xét công thức điện tử của Cl_2 và của HCl ta thấy chung quanh các nguyên tử còn những cặp điện tử hóa trị không tham gia liên kết được gọi là *cặp điện tử không liên kết*, hay cặp điện tử tự do. Người ta còn thường biểu diễn mỗi cặp điện tử tự do bằng một vạch ngắn vẽ chung quanh ký hiệu của nguyên tử tương ứng :

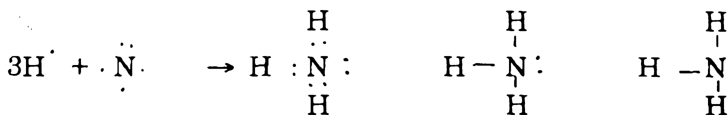


Công thức này cũng như công thức cấu tạo nói trên thường được gọi là *công thức vạch hóa trị* hay *sơ đồ Lewis*.

Sự hình thành liên kết cộng hóa trị trong các phân tử nhiều nguyên tử H_2S, H_2O, CH_4, NH_3 được mô tả bằng các sơ đồ sau :

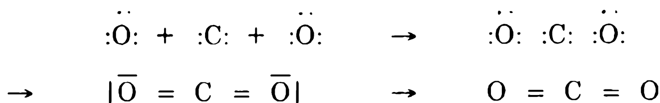






Trong các phân tử được xét ở trên, các nguyên tử đều liên kết với nhau bằng một liên kết cộng hóa trị. Các liên kết này được gọi là các *liên kết đơn*.

Trong phân tử khí CO_2 , nguyên tử C liên kết với mỗi nguyên tử O bằng hai liên kết. Đó là *liên kết đôi*.



Nguyên tử N có 5 điện tử hóa trị, khi hình thành phân tử N_2 , mỗi nguyên tử góp 3 điện tử tạo thành 3 liên kết. Người ta gọi đó là *liên kết ba.*



Số liên kết giữa hai nguyên tử gọi là *bậc liên kết.*

Số liên kết cộng hóa trị xuất phát từ một nguyên tử trong phân tử được gọi là số liên kết của nguyên tử đó. Tương đương với định nghĩa của Langmuir người ta còn có thể định nghĩa : *Hóa trị của một nguyên tố trong một hợp chất cộng hóa trị là số liên kết hình thành giữa một nguyên tử của nguyên tố đó với các nguyên tử khác trong phân tử.* Như vậy số liên kết xuất phát từ một nguyên tử chính là cộng hóa trị của nguyên tử tương ứng.

Trong các hợp chất CO_2, NH_3, HCl, clo và hiđro có hóa trị một, ôxi có hóa trị hai, nitơ có hóa trị ba, cacbon có hóa trị bốn.

Ta đã biết, đối với liên kết cộng hóa trị (bình thường) mỗi nguyên tử tham gia liên kết góp 1 điện tử tạo thành một đôi điện tử chung hay một liên kết.

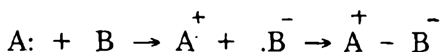


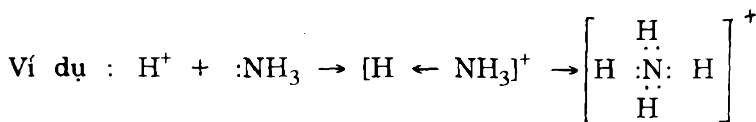
Trong trường hợp đặc biệt, cặp điện tử chung có thể xuất phát từ một nguyên tử. Khi đó liên kết có thể biểu diễn bằng sơ đồ sau :



Trong sơ đồ trên, nguyên tử A góp cả hai điện tử được gọi là *nguyên tử cho* và nguyên tử B không góp điện tử được gọi là *nguyên tử nhận* và vì vậy liên kết cộng hóa trị đặc biệt này được gọi là *liên kết cho nhận*.

Liên kết cho nhận thường được biểu diễn bằng một mũi tên ngắn có chiều từ nguyên tử cho đến nguyên tử nhận, người ta cũng có thể hình dung là trước đó nguyên tử A cho nguyên tử B một điện tử để góp chung và như vậy có thừa một điện tích dương trong khi đó nguyên tử B có thừa một điện tích âm. Do đó liên kết cho nhận có thể biểu diễn bằng một gạch nối bình thường nhưng trên ký hiệu của nguyên tử A và nguyên tử B có ghi thêm dấu + và dấu –







3. *Liên kết kim loại*

Liên kết giữa các nguyên tử kim loại ở trạng thái tinh thể hoặc ở trạng thái lỏng được gọi là liên kết kim loại. Trong tinh thể kim loại, ở những điểm nút của mạng tinh thể là những ion dương. Các điện tử hóa trị tách khỏi nguyên tử và di động tương đối tự do trong toàn khối kim loại. Lực hút giữa các điện tử này và các ion dương là nguyên nhân của liên kết kim loại.

4. *Tương tác giữa các phân tử*

Lý thuyết kinh điển giải thích tương tác giữa các phân tử bằng tương tác giữa các phân tử phân cực xuất phát từ sự phân cực của các liên kết.

II.1.4. HẠN CHẾ CỦA LÍ THUYẾT PHI CƠ HỌC LƯỢNG TỬ VỀ LIÊN KẾT

Với quy tắc bát tử đơn giản, thuyết điện tử về hóa trị đã cho phép xác định công thức cấu tạo của nhiều hợp chất và từ đó người ta có thể giải thích định tính một số tính chất của phân tử.

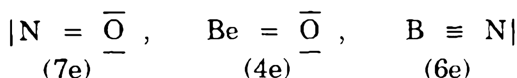
Lí thuyết điện tử về hóa trị cũng đã đưa ra sự phân loại các liên kết mà hiện nay người ta vẫn còn sử dụng để xây dựng các mô hình gần đúng khảo sát các chất.

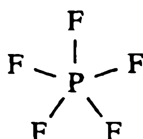
Tuy nhiên, vì thiếu một cơ sở lí thuyết vững chắc về các hệ hạt vi mô nên thuyết điện tử về hóa trị không phản ảnh được những đặc điểm về phân tử, do đó nó vẫn được coi là một thuyết kinh điển hay phi CHLT và có nhiều hạn chế.

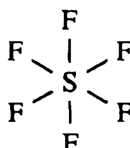
Theo lí thuyết kinh điển thì ở liên kết cộng hóa trị, liên kết chủ yếu tồn tại trong phân tử, được hình thành bằng những cặp điện tử chung. Tuy nhiên, với những cặp điện tử chung, thuyết điện tử về hóa trị không giải thích được những vấn đề cơ bản về liên kết như *bản chất lực liên kết cộng hóa trị*, *tính định hướng của hóa trị* cũng như *hóa trị của nhiều nguyên tố* và do đó cũng không giải thích được những tính chất cơ bản của phân tử.

Thuyết điện tử về hóa trị giải thích sự hình thành liên kết cộng hóa trị bằng những cặp điện tử chung nhưng điều kiện "cặp" điện tử thực ra không phải là điều kiện cần vì trên thực tế có những phân tử được hình thành với một hoặc một số lẻ điện tử. Ví dụ, phân tử H_2^+, phân tử He_2^+.

Hiện nay người ta vẫn sử dụng quy tắc bát tử để viết công thức cấu tạo của nhiều hợp chất. Tuy nhiên, ta cần lưu ý rằng trong nhiều trường hợp, quy tắc bát tử không được nghiệm đúng. Ví dụ :







(10e) (12e)

Đặc biệt, các ion của các kim loại chuyển tiếp thường không đạt được cấu hình 8 điện tử ở lớp ngoài cùng, ví dụ :



Đối với phân tử (chủ yếu là liên kết cộng hóa trị), khái niệm liên kết kinh điển luôn luôn gắn liền với sự nối kết hay sự tương tác riêng biệt chỉ giữa hai nguyên tử xác định trong phân tử. Tuy nhiên, với quan niệm liên kết định cư, hóa học kinh điển gặp nhiều khó khăn trong việc viết công thức cấu tạo của nhiều loại hợp chất khác nhau như các hợp chất có hệ liên kết liên hợp, các hợp chất "thiếu điện tử", các hợp chất "thừa điện tử"[1].

Lí thuyết kinh điển phân biệt 4 loại liên kết. Trên thực tế đó chỉ là những loại giới hạn của liên kết hóa học. Quan hệ liên kết trong hầu hết các hợp chất thực tế là sự tổ hợp của các loại liên kết trên.

Theo lí thuyết kinh điển thì đối với liên kết ion có sự tồn tại những ion âm và dương hình cầu xuất hiện do sự chuyển điện tử từ nguyên tử kim loại có tính dương mạnh sang nguyên tử phi kim có độ âm điện lớn. Tuy nhiên trên thực tế không tồn tại những phân tử ion lí tưởng. Do bản chất sóng của điện tử nên xác suất có mặt của điện tử hóa trị ở gần ion dương không hoàn toàn triệt tiêu mà luôn luôn có giá trị khác không.

---

(1) Ví dụ trường hợp benzen, trường hợp điboran, trường hợp XeF_2

Lí thuyết kinh điển giải thích sự liên kết trong phân tử ion đơn thuần bằng tương tác tĩnh điện giữa những ion tích điện trái dấu. Trên cơ sở đó người ta chỉ mới giải thích được nguồn gốc của lực hút, trong khi đó sự tồn tại những khoảng cách không đổi giữa những nguyên tử chứng tỏ có sự cân bằng giữa lực hút và lực đẩy. Nguồn gốc của lực đẩy chỉ có thể được giải thích trên cơ sở của cơ học lượng tử.

Lí thuyết kinh điển về liên kết trong kim loại cũng gặp khó khăn trong việc giải thích nhiều tính chất, đặc biệt là vấn đề nhiệt dung của kim loại. Do đó lí thuyết về điện tử trong kim loại cũng phải được xây dựng trên cơ sở của cơ học lượng tử.

Lí thuyết kinh điển giải thích tương tác giữa các phân tử bằng lực hút giữa các phân tử phân cực. Tuy nhiên, với lí thuyết này người ta không thể giải thích được tương tác giữa các phân tử không phân cực, đặc biệt giữa các nguyên tử khí trơ. Một cách đầy đủ hơn, trong trường hợp này người ta phải nói đến hiệu ứng khuếch tán, xuất phát từ lí thuyết cơ học lượng tử.

II.1.5. LIÊN KẾT, ĐẶC TRƯNG CỦA LIÊN KẾT

II.1.5.1. Khái niệm liên kết

Khái niệm liên kết hóa học, một khái niệm cơ bản của lí thuyết phân tử, đã được hình thành từ lí thuyết cấu tạo kinh điển. Đối với phân tử, khái niệm này luôn gắn liền với sự tương tác chỉ giữa hai nguyên tử xác định trong phân tử.

Theo lí thuyết hiện đại, sự hình thành phân tử xuất hiện do tác dụng tương hỗ của tất cả các hạt nhân và các điện tử của các nguyên tử tham gia tạo thành phân tử, tác dụng tương hỗ này dẫn đến sự hình thành một cấu trúc mới bền vững có một năng lượng cực tiểu. Vì phân tử là một hệ thống nhất nên về nguyên tắc người ta không thể cô lập hoàn toàn một tương tác nào đó trong phân tử ra khỏi các tương tác khác.

Tuy nhiên, vì phân tử là một hệ thống phức tạp nên trong việc mô tả định tính về phân tử, đối với những trường hợp được

phép, người ta cũng nói đến mô hình liên kết định cư hai tâm ứng với quan niệm kinh điển về liên kết (đối với những trường hợp đặc biệt đã nói ở trên, lí thuyết liên kết kinh điển gặp khó khăn không giải quyết nổi thì người ta sử dụng mô hình liên kết nhiều tâm, phù hợp với nguyên tắc của cơ học lượng tử).

Trong phần sau ta sẽ thấy đối với một số trường hợp, tính chất của phân tử có thể coi là bằng tổng tính chất của các nguyên tử và của các liên kết trong phân tử. Người ta gọi đó là *nguyên lí cộng tính*. Nguyên lí cộng tính như vậy được giải thích bằng sự thừa nhận tính chất độc lập của các liên kết riêng rẽ trong phân tử, do đó nó chỉ có tính gần đúng và tính hạn chế của nguyên lí này thể hiện rất rõ khi được áp dụng để xác định các tính chất của các hệ có liên kết không định cư.

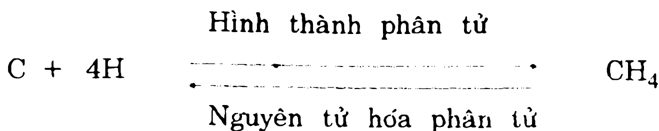
II.1.5.2. Năng lượng liên kết

Liên kết được đặc trưng bởi độ bền hay năng lượng liên kết

– Quá trình hình thành phân tử từ các nguyên tử luôn luôn gắn liền với sự giải phóng năng lượng, năng lượng này được gọi là *năng lượng hình thành phân tử*.

– Ngược lại, sự phá vỡ phân tử thành những nguyên tử riêng rẽ luôn luôn gắn liền với sự thu nhận năng lượng, năng lượng này được gọi là *năng lượng nguyên tử hóa phân tử* (thường được kí hiệu là ε_A đối với một phân tử và E_A đối với một mol phân tử).

Ví dụ :



– Thông thường người ta sử dụng các số số học để biểu thị giá trị của các năng lượng đó và như vậy, theo định luật bảo toàn năng lượng, đối với một phân tử xác định, năng lượng hình thành phân tử và năng lượng nguyên tử hóa phân tử có giá trị như nhau. Tuy nhiên muốn sử dụng phép tính đại số, người ta phải quy ước về dấu và phân biệt năng lượng hình thành phân tử với năng lượng nguyên tử hóa phân tử.

Năng lượng cần thiết để phá vỡ liên kết A – B được gọi là *năng lượng phân li liên kết A – B*. Về trị số tuyệt đối, năng lượng này cũng chính là *năng lượng hình thành liên kết A – B*. Từ sự tổng hợp các dữ liệu thực nghiệm người ta xác định một giá trị trung bình về năng lượng phân li liên kết cho mỗi loại liên kết A – B xác định và thường gọi đó là *năng lượng liên kết A – B* (bảng II.1).

Bảng II.1. **Năng lương liên kết [kcal/mol]**

Liên kết A - B	Năng lượng liên kết	Liên kết A - B	Năng lượng liên kết
C - H	98,7	C - Cl	78,5
C - C	83	C - Br	66
C = C	143	C - I	57
C ≡ C	194	H - H	103
C - O	84	O - H	111
C = 0	182	0 = 0	118
C - N	70	N - H	93
C = N	207	N - N	38
C - F	105	N = N	100

Từ bảng trên ta thấy rằng : *năng lượng liên kết giữa hai nguyên tử xác định tăng cùng bậc liên kết (đơn, đôi, ba).*

Dựa vào các dữ liệu về năng lượng liên kết tổng hợp được,

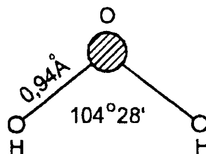
người ta có thể tính được năng lượng nguyên tử hóa của một phân tử bất kì và từ đó tính được (giá trị gần đúng) hiệu ứng năng lượng của các phản ứng hóa học. Tuy nhiên, ta cần nhớ rằng trong những trường hợp mà liên kết không được coi là liên kết định cư, kết quả tính toán sẽ cho những sai lệch rất lớn so với giá trị thực nghiệm.

II.1.6. TÍNH CHẤT PHÂN TỬ

II.1.6.1. Hình học phân tử

II.1.6.1.1. Độ dài liên kết

Khoảng cách giữa hai hạt nhân của hai nguyên tử liên kết trực tiếp với nhau (theo công thức cấu tạo kinh điển) được gọi là độ dài liên kết (d).



Hình II.2 : Phân tử H_2O

Thí dụ, trong phân tử H_2O, d = 0,94Å

Giữa hai nguyên tử xác định thì độ dài liên kết giảm khi bậc liên kết cũng như năng lượng liên kết tăng.

Ví dụ :

Liên kết	C - C	C = C	C ≡ C
E [kcal/mol]	83	143	194
d [Å]	1,54	1,34	1,2

II.1.6.1.2. Góc liên kết

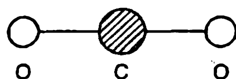
Góc liên kết hay góc hóa trị là góc tạo bởi hai nửa đường thẳng xuất phát từ hạt nhân của một nguyên tử và đi qua hạt nhân của hai nguyên tử khác liên kết trực tiếp với nguyên tử trên.

Ví dụ : trong phân tử H_2O, góc $\widehat{HOH} = 104^\circ28'$

II.1.6.1.3. Cấu hình hình học của một số loại phân tử

– *Phân tử loại AB_2* có thể có 2 dạng :

Dạng thẳng, ví dụ : CO_2 (H.II.3)



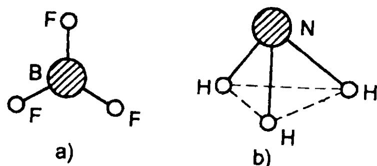
Hình II.3

Dạng hình chữ V, ví dụ : H_2O (H.II.2)

– *Phân tử loại AB_3* thường có dạng :

Phẳng tam giác, ví dụ BF_3 (H.II.4a)

Tháp tam giác, ví dụ NH_3 (H.II.4b)

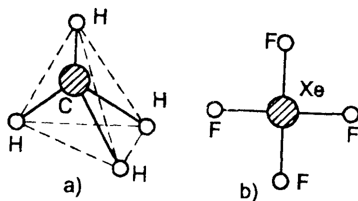


Hình II.4

– *Phân tử loại AB_4* thường có dạng :

Vuông phẳng, ví dụ XeF_4 (H.II.5b)

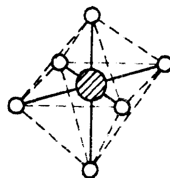
Tứ diện, ví dụ CH_4 (H.II.5a)



Hình II.5

– *Phân tử loại AB_6* thường có dạng :

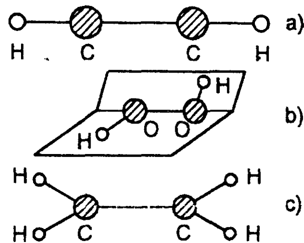
Bát diện, ví dụ SF_6 (H.II.6)



Hình II.6

– *Phân tử loại A_2B_2* có dạng :

Dạng thẳng, ví dụ C_2H_2 (H.II.7a)



Hình II.7

Dạng không phẳng, ví dụ H_2O_2 (H.II.7b).

– *Phân tử loại* A_2B_4.

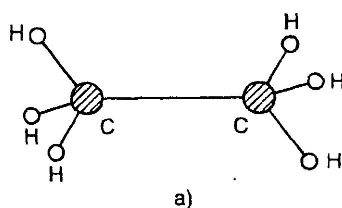
Trong phân tử C_2H_4 các góc liên kết đều bằng 120^o (H.II.7c)

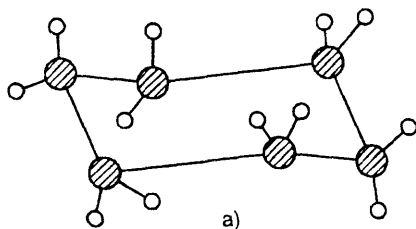
– *Phân tử loại* A_2B_6.

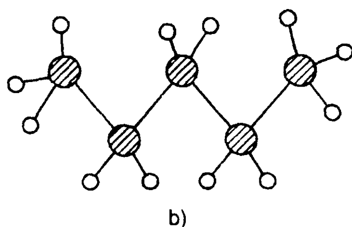
Trong các phân tử C_2H_6 các góc liên kết đều là góc tứ diện ($109^o28'$) (H.II.8a)

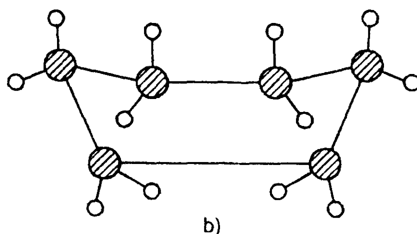
– *Các hidrocacbon no dãy mêtan :*

(H.II.8b) Các góc liên kết đều là góc tứ diện, mạch cacbon









Hình II.8

Hình II.9

có cấu tạo gấp khúc tạo thành các góc $109^o28'$

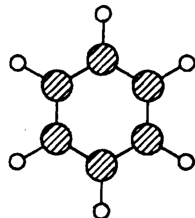
– *Các hidrocacbon vòng no :* C_nH_{2n} :

Góc hóa trị tạo bởi các nguyên tử C phụ thuộc vào số nguyên tử đó của vòng. Đối với xycloprôpan góc này bằng 60^o, đối với xyclobutan góc này bằng 90^o. Các hệ này kém bền. Theo *thuyết sức căng của Baeyer (Bayơ)*, sự sai lệch của góc liên kết $\widehat{CCC}$ so với góc tứ diện ($108^o28'$) làm phát sinh một sức căng

của vòng cacbon và do đó là nguyên nhân của tính không bền của các hợp chất trên.

Đối với xyclopentan có sự sai lệch ít nhiều so với góc tứ diện.

Đối với xyclohexan, nếu vòng cacbon có cấu tạo phẳng thì sẽ có sự sai lệch nhiều so với góc tứ diện và hệ vòng không bền. Tuy nhiên trên thực tế xyclohexan lại là một hợp chất bền. Để giải thích điều đó năm 1872 Sachse (Zăcxơ) cho rằng xyclohexan có cấu tạo không phẳng ứng với hai dạng : *dạng ghế và dạng thuyền* (hay thùng tấm) (H.II.9). Các tài liệu thực nghiệm cho thấy rằng ở điều kiện bình thường, xyclohexan có dạng ghế.



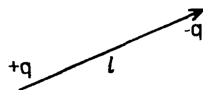
Hình II.10

– *Phân tử benzen* C_6H_6 (hợp chất thơm) có cấu tạo phẳng (H.II.10)

II.1.6.2. Sự phân cực điện của phân tử

II.1.6.2.1. Mômen lưỡng cực của phân tử

Lưỡng cực điện : Lưỡng cực điện là một hệ gồm 2 điện tích +q và −q đứng cách nhau một khoảng cách l nào đó. Đại lượng đo bằng tích của điện tích q và tay đòn l của lưỡng cực điện được gọi là mômen lưỡng cực điện. $\vec{\mu} = \vec{l}q$



Hình II.11 : Lưỡng cực điện

Mômen lưỡng cực điện được biểu diễn bằng một vectơ hướng từ điện tích + đến điện tích − .

Trong phân tử, những hạt nhân nguyên tử mang điện tích dương, những điện tử mang điện tích âm. Có thể hình dung trong phân tử ta tìm được một trọng tâm cho các hạt mang tích điện dương và một trọng tâm cho các hạt mang điện tích

âm, nếu hai trọng tâm đó trùng nhau thì phân tử được gọi là *phân tử không có cực.*

Trong trường hợp ngược lại, nếu hai trọng tâm không trùng nhau thì phân tử được gọi là *phân tử có cực.* Trong trường hợp này, phân tử có một mômen lưỡng cực vĩnh cửu. Mômen lưỡng cực như vậy đặc trưng cho độ có cực của phân tử.

Mômen lưỡng cực μ thường tính ra đơn vị Debye (Đêbai) D

$$1D = \frac{1}{3}.10^{-29} \text{ Cm}$$

II.1.6.2.2. Mômen lưỡng cực và cấu tạo phân tử

Như đã được trình bày ở trên, ta thấy có mối liên hệ giữa mômen lưỡng cực và sự phân bố hình học tương đối của các hạt nhân nguyên tử trong phân tử. Từ đó, việc xác định mômen lưỡng cực cho phép ta xét đoán cấu hình hình học của phân tử.

Một số ví dụ :

Phân tử CO_2 : $\mu = 0 \rightarrow$ Phân tử phải có cấu tạo thẳng.

Phân tử H_2O : $\mu = 1,84$, $D \neq 0 \rightarrow$ Phân tử không thể có cấu tạo thẳng mà phải có cấu hình tam giác (Hình chữ V).

Trong việc khảo sát mômen lưỡng cực của phân tử nhiều nguyên tử, người ta thừa nhận mỗi liên kết riêng rẽ cũng có một mômen xác định được gọi là *mômen liên kết* và cùng với việc chấp nhận *nguyên lí cộng tính*, mômen lưỡng cực của phân tử được coi là bằng *tổng vectơ* của các mômen liên kết.

Khi thực hiện các phép tính vectơ, ta cần xác định chiều của các mômen liên kết dựa vào sự so sánh độ âm điện của các nguyên tử liên kết.

Đối với các mômen C–X (trừ X bằng H) và đối với các mômen X – H thì cực âm đều hướng về nguyên tử X (X = O, S, N, Cl, ...).

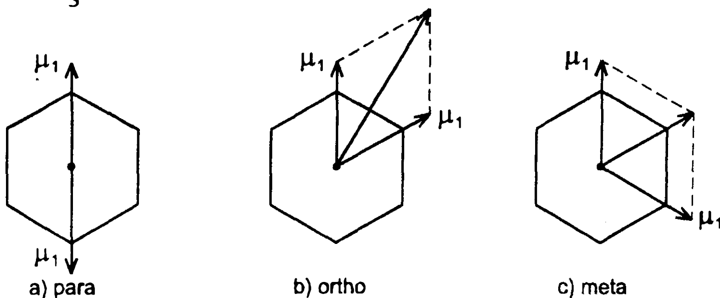
Ta có thể tham khảo thêm phần ứng dụng dưới đây.

Ứng dụng :

Mômen lưỡng cực của các dẫn xuất nhiều nhóm thế

Phân tử benzen không có cực $\mu = 0$ nhưng những dẫn xuất đơn của benzen đều là những lưỡng cực

(**Mônôclobenzen**: $\mu_1 = 1,53$ D ; **Nitrobenzen** : $\mu_2 = 3,9$ D; Anilin : $\mu_3 = 1,6$ D ...).



Hình II.12

Trường hợp hai nhóm thế giống nhau

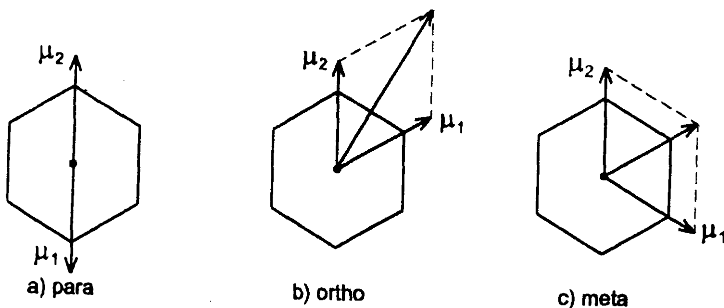
Ví dụ : điclobenzen

Dẫn xuất para : $\mu_p = \mu_1 - \mu_1 = 0$

Dẫn xuất ortho : $\mu_o = \sqrt{2\mu_1^2 + 2\mu_1^2\cos60^0} = \mu_1\sqrt{3}$

Dẫn xuất meta : $\mu_m = \sqrt{2\mu_1^2 + 2\mu_1^2\cos120^0} = \mu_1$

Trường hợp hai nhóm thế khác nhau :



Hình II.13

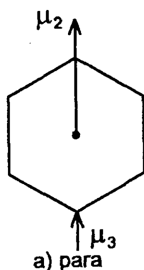
Cần chú ý tới chiều của vectơ mômen.

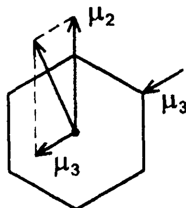
a. Các vectơ đều hướng từ nhân ra ngoài : nitrôclobenzen (μ_1 = 1,53 D, μ_2 = 3,9 D).

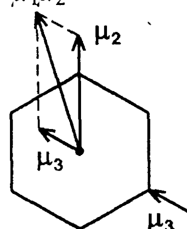
Dẫn xuất para : $\mu_p = \mu_2 - \mu_1$

Dẫn xuất ortho : $\mu_o = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_1\mu_2}$

Dẫn xuất meta : $\mu_m = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 - \mu_1\mu_2}$







Hình II.14

b. Một vectơ mômen hướng vào nhân, một vectơ mômen hướng từ nhân ra ngoài : nitranilin (μ_2 = 3,9D, μ_3 = 1,6 D).

Dẫn xuất para : $\mu_p = \mu_2 + \mu_3$

Dẫn xuất ortho : $\mu_o = \sqrt{\mu_2^2 + \mu_3^2 - \mu_2\mu_3}$

Dẫn xuất meta : $\mu_m = \sqrt{\mu_2^2 + \mu_3^2 + \mu_2\mu_3}$

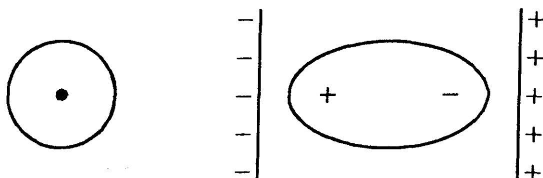
II.1.6.2.3. Sự phân cực hoá phân tử

1. Phân cực hoá biến dạng

Một phân tử (có cực hay không có cực) nếu được đặt trong một điện trường thì dưới tác dụng của điện trường, sẽ có sự xê dịch đám mây điện tử so với các hạt nhân nguyên tử và từ đó có sự xê dịch tương đối của các hạt nhân trong phân tử. Điện trường như vậy có tác dụng làm phân cực hoá phân tử và từ đó làm xuất hiện trong phân tử một *mômen lưỡng cực cảm ứng*. Sự phân cực này được gọi là *sự phân cực hoá cảm ứng* hay *sự phân cực hoá biến dạng*

Mômen lưỡng cực cảm ứng tỷ lệ thuận với cường độ điện trường E.

$\mu_{cứ} = \alpha E$



Hình II.15. Sự phân cực hoá cảm ứng

Hệ số tỷ lệ α được gọi là *khả năng phân cực hoá, độ cực hoá hay hệ số biến dạng* [1]

Vì sự phân cực phân tử xuất hiện do sự xê dịch đám mây điện tử và sự xê dịch các nguyên tử trong phân tử nên sự phân cực hoá cảm ứng có thể được coi là bao gồm hai hiệu ứng : *sự phân cực hoá điện tử và sự phân cực hoá nguyên tử*, vì vậy hệ số α cũng được coi là bằng tổng độ cực hóa điện tử α_{dt} (hay độ cực hóa quang học α_{qh}) và độ cực hoá nguyên tử α_{nt}

$$\alpha = \alpha_{dt} + \alpha_{nt}$$

2. *Phân cực hoá định hướng*

Đối với phân tử đã có sẵn một mômen lưỡng cực vĩnh cửu thì dưới tác dụng của trường ngoài, các lưỡng cực được định hướng ứng với hướng của trường ngoài. Hiện tượng này gọi là sự phân cực hoá định hướng. Như vậy trong trường hợp phân tử đã có sẵn một mômen lưỡng cực thì sẽ xảy ra đồng thời cả sự phân cực hoá cảm ứng và sự phân cực hoá định hướng (hiệu ứng định hướng phụ thuộc vào nhiệt độ)

3. *Độ cực hoá*

Khi một chất được đưa vào một điện trường thì các lưỡng cực điện được định hướng theo hướng của trường ngoài, do đó điện trường ngoài bị yếu đi. Sự giảm cường độ của điện trường được đặc trưng bởi một đại lượng được gọi là hằng số điện môi ε.

---

(1) α thường được tính theo đơn vị của hệ thống đơn vị tĩnh điện nên thường được ký hiệu α_π.

Đối với những phân tử không có mômen lưỡng cực vĩnh cửu thì dưới tác dụng của điện trường, phân tử chỉ chịu sự phân cực hoá cảm ứng đặc trưng bằng khả năng phân cực hoá α. Bằng con đường nửa thực nghiệm, Mosotti (Môzôtti) và Clausius (Claodiut) đã thiết lập được phương trình liên hệ giữa hằng số điện môi ε (đại lượng vĩ mô) và khả năng phân cực hoá α (đại lượng vi mô).

$$P_{cú} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{d} = \frac{4}{3}\pi N\alpha \quad (= 2{,}52.10^{24}\ \alpha\ \text{ml})$$

(M = phân tử khối, d = tỷ khối, N = số Avogadro)

Đại lượng : $P \equiv \dfrac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\dfrac{M}{d}$ được gọi là *độ phân cực hoá mol phân tử* (P và α đều có thứ nguyên là thể tích)

Đối với phân tử đã có sẵn một mômen lưỡng cực vĩnh cửu thì dưới tác dụng của điện trường, phân tử chịu cả sự phân cực hoá biến dạng và sự phân cực hoá định hướng. Năm 1912 Debye (Dêbai) thiết lập được phương trình liên hệ giữa độ phân cực hoá mol phân tử (đại lượng vĩ mô), hệ số biến dạng α và mômen lưỡng cực vĩnh cửu μ (các đại lượng vi mô) được gọi là *phương trình Debye* :

$$P \equiv \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{d} = \frac{4}{3}\pi N\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right)$$

(k = hằng số Boltzmann, T = Nhiệt độ tuyệt đối)

Phương trình Debye cho phép xác định mômen lưỡng cực μ của phân tử bằng thực nghiệm,(xác định ε và d tại những nhiệt độ khác nhau và vẽ đường biểu diễn $P = f\left(\frac{1}{T}\right)$).

4. Độ khúc xạ phân tử

Vì $$\alpha = \alpha_{dt} + \alpha_{nt}$$

nên

$$P_{cú} = \frac{4}{3}\pi N\alpha_{dt} + \frac{4}{3}\pi N\alpha_{nt} = P_{dt} + P_{nt}$$

và đối với phân tử có sẵn một mômen lưỡng cực vĩnh cửu thì

$$P = P_{dh} + P_{nt} + P_{dt}.$$

Sự phân cực hoá phân tử như vậy xuất hiện do 3 nguyên nhân : sự biến dạng đám mây điện tử, sự chuyển dịch các hạt nhân nguyên tử và sự xoay hướng phân tử, trong đó phân tử có mômen quán tính lớn nhất và điện tử có khối lượng nhỏ nhất. Vì vậy trong một điện trường xoay chiều có tần số lớn ứng với tần số của ánh sáng khả kiến thì chỉ có thể có sự phân cực hoá điện tử : $P = P_{đt}$

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{d} = \frac{4}{3}\pi N \alpha đt \qquad (1)$$

(vì vậy $\alpha_{đt}$ còn được gọi là độ cực hoá quang học α_{qh}).

Khi gặp vật chất, dưới tác dụng tương hỗ giữa ánh sáng và lớp vỏ điện tử, vận tốc của ánh sáng giảm. Vì khả năng phân cực hoá của các phân tử khác nhau thì khác nhau nên tác dụng tương hỗ đó ở các môi trường khác nhau thì khác nhau, và do đó ánh sáng có vận tốc khác nhau trong các môi trường khác nhau.

Mặt khác vì chiết suất n của một môi trường bằng tỷ số giữa vận tốc c của ánh sáng trong chân không và vận tốc c' của ánh sáng trong một trường đó (n = c/c') nên cũng như bằng số điện môi ε, chiết suất n phụ thuộc vào độ cực hoá α_{qh}.

Theo Maxwell, đối với ánh sáng có bước sóng lớn thì giữa ε và n có hệ thức $\varepsilon = n^2$

Thay $\varepsilon = n^2$ vào phương trình (1) ta được

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\frac{M}{d} = \frac{4}{3}\pi N\alpha_{qh} = R$$

Phương trình này được gọi là *phương trình Lorentz – Lorentz* (Loren-Loren) và đại lượng :

$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\frac{M}{d}$ được Lorentz-Lorentz gọi là độ khúc xạ mol phân tử hay *độ khúc xạ phân tử.*

Độ khúc xạ phân tử và cấu tạo phân tử

– Trong trường hợp chung một cách gần đúng người ta có thể chấp nhận quy tắc cộng tính : độ khúc xạ của phân tử bằng tổng độ khúc xạ của các nguyên tử và độ khúc xạ của các liên kết trong phân tử (xem bảng II.2)

Bảng II.2. **Độ khúc xạ của một số nguyên tử và liên kết**

Nguyên tử, liên kết	R(ml)
C	2,418
H	1,100
O = (cacbonyl)	2,211
-O- (ête)	1,643
O - (hydroxyl)	1,525
F	0,997
Cl	5,967
Br	8,865
J	13,900
= NR (amin bậc nhất)	2,322
- NR_2(amin bậc 2)	2,502
NR_3(amin bậc 3)	2,840
- NR_2 (imit)	3,776
= (liên kết êtylen)	1,733
≡ (liên kết axêtylen)	2,398
N ≡ C - (nitril)	3,118

II.1.6.3. Từ tính của phân tử

II.1.6.3.1. Mômen từ vĩnh cửu

Mômen từ vĩnh cửu luôn luôn tồn tại ở những phân tử có những điện tử không ghép đôi (độc thân).

Ví dụ trong những gốc tự do NO. , trong nhiều ion phức của các nguyên tố chuyển tiếp $[FeF_6]^{3-}$, trong một số phân tử như O_2, NO_2.

Giữa tổng spin S và mômen từ có hệ thức :

$$\mu_m = 2\sqrt{S(S+1)}\,\mu_B$$

(μ_B = 9,2732.10^{-24} J.T^{-1} = manhêton Bohr)

II.1.6.3.2. Mômen từ cảm ứng

Dưới tác dụng của từ trường ngoài, trong mọi phân tử đều xuất hiện một mômen từ cảm ứng. Mômen từ cảm ứng của phân tử (đại lượng vi mô) thể hiện ở đại lượng vĩ mô được gọi là độ cảm từ $\mathcal{H}$(1)

II.1.6.3.3. Chất nghịch từ

Đối với mọi chất (phân tử có hay không có mômen từ vĩnh cửu), từ trường ngoài làm phát sinh trong phân tử một mômen từ cảm ứng ngược chiều với từ trường. Hiện tượng này được gọi là *hiện tượng nghịch từ* (diamagnétisme). Hiện tượng nghịch từ như vậy làm phát sinh một độ cảm từ âm $\mathcal{H}_{dia} < 0$.

Những chất mà phân tử không có mômen từ vĩnh cửu như vậy có $\mathcal{H} < 0$ (ví dụ : H_2, CO_2, H_2O ...). Trong một từ trường không đều, lực tác dụng vào mẫu chất theo chiều giảm của cường độ từ trường (H.II.16a), do đó mẫu chất bị đẩy bởi nam châm. Những chất này được gọi là *chất nghịch từ*.

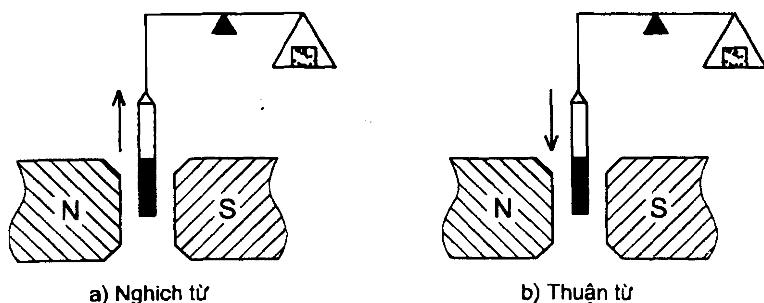
II.1.6.3.4. Chất thuận từ

Đối với những chất mà phân tử có sẵn một mômen từ vĩnh cửu thì khi có trường ngoài, mômen từ được định hướng theo trường ngoài. Hiện tượng này được gọi là *hiện tượng thuận từ* (paramagnétisme). Hiện tượng thuận từ làm phát sinh một độ cảm từ dương $\mathcal{X}_{para} > 0$.

(1) $\mathcal{H} = \frac{I_m}{H}$ (I_m = độ từ hóa, H = cường độ từ trường ngoài)

Ta cần nhớ rằng đối với các phân tử này vẫn có hiện tượng nghịch từ. Tuy nhiên, vì giá trị tuyệt đối $|\mathcal{H}_{dia}|$ nhỏ hơn nhiều so với $|\mathcal{H}_{para}|$ nên những chất mà phân tử có sẵn một mômen từ vĩnh cửu đều có độ cảm từ dương : $\mathcal{H} > 0$.

Trong một từ trường không đều, lực tác dụng vào mẫu chất theo chiều tăng của cường độ từ trường (H.II.16b), do đó mẫu chất bị hút bởi nam châm. Những chất này được gọi là *chất thuận từ*.



a) Nghịch từ b) Thuận từ

Hình II.16

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP (II.1)

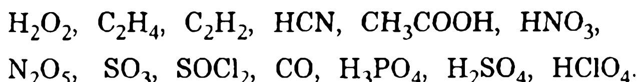
1. Hãy cho biết nội dung của thuyết điện tử về hóa trị. Hãy cho biết định nghĩa về cộng hóa trị và điện hóa trị (hóa trị ion).

2. Hãy cho biết hóa trị và số ôxi hóa của cacbon trong các hợp chất sau đây :



CH_4, HCHO, CH_3OH, HCOOH

3. Áp dụng quy tắc bát tử, hãy viết công thức cấu tạo của các phân tử sau đây :



H_2O_2, C_2H_4, C_2H_2, HCN, CH_3COOH, HNO_3,

N_2O_5, SO_3, $SOCl_2$, CO, H_3PO_4, H_2SO_4, $HClO_4$.

4. Hãy nêu 5 trường hợp mà quy tắc bát tử không được nghiệm đúng.

5. Hãy cho biết thế nào là một lưỡng cực, mômen lưỡng cực. Cho biết chiều của vectơ mômen lưỡng cực.

6. Hãy cho biết đơn vị của mômen lưỡng cực theo hệ SI và Đebai (D) được định nghĩa như thế nào ?

7. Biết rằng mônôclobenzen có mômen lưỡng cực μ = 1,53D, hãy tính mômen lưỡng cực μ_o, μ_m, μ_p của các hợp chất ortho–, mêta–, para–, điclobenzen.

8. Cho biết clobenzen có μ_1 = 1,53D, anilin ($C_6H_5NH_2$) có μ_2 = 1,6D. Hãy tính mômen lưỡng cực μ của ortho – cloanilin, meta – cloanilin, para – cloanilin.

9. Quá trình đốt cháy hiđro : $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ giải phóng ra một năng lượng bằng 118 kcal.

Cho biết : E_{H-H} = 103,3 kcal/mol, $E_{O=O}$ = 118 kcal/mol. Hãy tính năng lượng liên kết E_{O-H}.

10. Cho biết các năng lượng phân li liên kết sau đây :

Liên kết	O-H	C-C	C=C	C-H	Cl-Cl	H-Cl	C-O	C-Cl
E(kcal/mol)	11	83	143	100	57	103	84	78,5

Hãy tính hiệu ứng nhiệt trong các phản ứng sau đây :

a) $HCl + CH_2 = CH_2 \rightarrow CH_3 - CH_2Cl$.

b) $C_2H_5OH \rightarrow H_2O + CH_2 = CH_2$

c) $CH_4 + Cl_2 \rightarrow HCl + CH_3Cl$

II.2. THUYẾT LIÊN KẾT HÓA TRỊ

II.2.1. KHÁI QUÁT VỀ SỰ KHẢO SÁT PHÂN TỬ BẰNG CƠ HỌC LƯỢNG TỬ

II.2.1.1. Các phương pháp gần đúng

Ta đã biết phân tử là hệ thống các vi hạt, vì vậy lý thuyết về phân tử phải được xây dựng trên cơ sở của cơ học lượng tử.

Về nguyên tắc, việc giải phương trình Schroedinger cho các bài toán về phân tử sẽ cho phép xác định những hàm sóng mô tả các trạng thái của phân tử, các trị riêng năng lượng tương ứng và từ đó người ta có thể giải thích được mọi hiện tượng về phân tử.

Tuy nhiên, vì phân tử là một hệ phức tạp nên trên thực tế việc giải chính xác phương trình Schroedinger đối với hệ phân tử là không thực hiện được. Vì vậy, việc khảo sát cơ học lượng tử về phân tử phải được thực hiện theo các phương pháp gần đúng.

Có hai phương pháp cơ bản : phương pháp liên kết hóa trị (phương pháp VB)[1] và phương pháp orbital phân tử (phương pháp MO)[2].

Hiện nay người ta ít sử dụng phương pháp VB trong việc khảo sát về phân tử. Vì vậy, trong phần dưới đây ta chỉ xét dạng đơn giản nhất của phương pháp này, chủ yếu phục vụ cho việc mô tả định tính các liên kết được coi là những liên kết định cư trong phân tử.

---

1) Viết tắt từ tiếng Anh : Valence Bond

2) Viết tắt từ tiếng Anh : Molecular Orbital

II.2.1.2. Phép tính biến phân và việc xác định các hàm gần đúng

Ta đã biết, về nguyên tắc những hàm sóng mô tả những trạng thái của hệ vi mô cần xét được xác định từ việc giải phương trình :

$$\widehat{H}\psi = E\psi \qquad (1)$$

Trong đó, $\widehat{H}$ là toán tử Hamilton tương ứng của hệ cần khảo sát.

Từ phương trình trên, ta suy ra biểu thức tính năng lượng E của hệ (nhân hai vế với ψ, lấy tích phân trong toàn không gian).

$$E = \frac{\int \psi \widehat{H} \psi dv}{\int \psi^2 dv} \qquad (2)$$

Đối với hệ nhiều điện tử, phương trình Schroedinger không giải được chính xác, vì vậy trong hóa học lượng tử người ta thường sử dụng *phép tính biến phân*, một phương pháp toán học, để xác định hàm sóng gần đúng ψ của một hệ điện tử từ sự tổ hợp các hàm gần đúng được chọn thích ứng với những đặc điểm của hệ :

$$\psi = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + \ldots c_n \varphi_n \qquad (3)$$

Vì ở trạng thái cơ bản, hệ có năng lượng cực tiểu nên hàm sóng thu được là hàm gần đúng tốt nhất nếu giá trị của E tính được từ (2) là cực tiểu.

Việc xác định hàm sóng ψ rút lại là việc xác định các hệ số c_1, c_2 ... c_n sao cho E có giá trị cực tiểu.

Điều này có thể thực hiện được bằng phương pháp biến phân.

Do yêu cầu cực tiểu của năng lượng nên ta phải có :

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0 \ , \ \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0 \ , \ \ldots \ \frac{\partial E}{\partial c_n} = 0$$

Giải hệ phương trình này ta sẽ xác định được các hệ số

$$c_1, c_2 \; . \; . \; . \; . \; c_n$$

Để cụ thể hóa, trước hết ta xét trường hợp đơn giản.

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 \qquad (4)$$

trong đó c_1, c_2 cần xác định.

Thay (4) vào (2) ta có

$$E = \frac{c_1^2\int \varphi_1\hat{H}\varphi_1 dv + c_2^2\int \varphi_2\hat{H}\varphi_2 dv + c_1c_2\int \varphi_1\hat{H}\varphi_2 dv + c_1c_2\int \varphi_2\hat{H}\varphi_1 dv}{c_1^2\int \varphi_1^2 dv + c_2^2\int \varphi_2^2 dv + 2c_1c_2\int \varphi_1\varphi_2 dv}$$

Để đơn giản ta biểu diễn các tích phân trong hệ thức trên bằng các ký hiệu qui ước sau đây :

$$H_{11} = \int\varphi_1\hat{H}\varphi_1 dv \qquad H_{22} = \int\varphi_2\hat{H}\varphi_2 dv$$

$$H_{12} = \int\varphi_1\hat{H}\varphi_2 dv \qquad H_{21} = \int\varphi_2\hat{H}\varphi_1 dv$$

$$S_{11} = \int\varphi_1\varphi_1 dv = \int\varphi^2{}_1 dv \qquad S_{22} = \int\varphi^2{}_2 dv$$

$$S_{12} = S_{21} = \int\varphi_1\varphi_2 dv = \int\varphi_2\varphi_1 dv$$

Trong các số hạng trên ta có thể chứng minh được là $H_{12} = H_{21}$

Từ đó ta có :

$$E = \frac{c_1^2H_{11} + c_2^2H_{22} + 2c_1c_2H_{12}}{c_1^2S_{11} + c_2^2S_{22} + 2c_1c_2S_{12}}$$

Muốn lấy đạo hàm của E đối với c_1 và c_2 ta áp dụng công thức

$$\left(\frac{u}{v}\right)' = \frac{u'v - v'u}{v^2}$$

Khi đạo hàm bằng không ta có :

$$\frac{u'v - v'u}{v^2} = 0 \text{ hay } u' - \frac{u}{v}v' = 0$$

hay

$$u' - Ev' = 0$$

Như vậy, từ điều kiện $\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0$ ta có :

$$2c_1H_{11} + 2c_2H_{12} - E(2c_1S_{11} + 2c_2S_{12}) = 0$$

hay $$(H_{11} - ES_{11})c_1 + (H_{12} - ES_{12})c_2 = 0$$

Một cách tương tự, từ điều kiện $\frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$ ta có :

$$(H_{21} - ES_{21})c_1 + (H_{22} - ES_{22})c_2 = 0$$

Tóm lại, để xác định các hệ số c_1, c_2 ta cần giải hệ phương trình :

$$(H_{11} - ES_{11})c_1 + (H_{12} - ES_{12})c_2 = 0$$

$$(H_{21} - ES_{21})c_1 + (H_{22} - ES_{22})c_2 = 0$$

Trong trường hợp tổng quát :

$$\psi' = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots c_n\varphi_n$$

ta có :

$$(H_{11} - ES_{11})c_1 + (H_{12} - ES_{12})c_2 + \dots + (H_{1n} - ES_{1n})c_n = 0$$
$$(H_{21} - ES_{21})c_1 + (H_{22} - ES_{22})c_2 + \dots + (H_{2n} - ES_{2n})c_n = 0$$

. . . .

$$(H_{n1} - ES_{n1})C_1 + (H_{n2} - E\ S_{n2})C_2 + \dots + (H_{nn} - ES_{nn})c_n = 0$$

Một cách tóm tắt, hệ phương trình trên có thể viết dưới dạng :

$$\sum(H_{ij} - ES_{ij})c_j = 0$$

Trong đó i là số thứ tự của phương trình và j là số thứ tự của các số hạng trong mỗi phương trình.

Hệ phương trình trên được gọi là *hệ phương trình thế kỉ*

Hệ phương trình trên có các nghiệm khác không khi định thức lập từ các hệ số (của các ẩn số c_1, c_2, . . .) bằng không :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11}, & H_{12} - ES_{12}, & \ldots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21}, & H_{22} - ES_{22}, & \ldots & H_{2n} - ED_{2n} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ H_{n1} - ES_{n1}, & H_{n2} - ES_{n2} & \ldots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

Định thức này cũng được gọi là định thức thế kỉ và có thể viết dưới dạng :

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = 0$$

Giải định thức này ta sẽ tìm được biểu thức đối với E

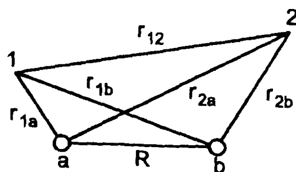
Thay giá trị của E thu được vào hệ phương trình thế kỉ ta sẽ xác định được các hệ số $c_1, c_2 \ldots c_n$ (ta sẽ áp dụng phương pháp này trong các chương sau).

II.2.2. PHƯƠNG PHÁP HEITLER - LONDON VÀ PHÂN TỬ H_2

II.2.2.1. Mở đầu

Vì lí thuyết kinh điển không giải thích được những vấn đề cơ bản về phân tử và liên kết nên ngay sau khi có cơ học lượng tử, năm 1927 Heitler đã vận dụng những nguyên lí của cơ học lượng tử giải bài toán về phân tử H_2.

Đối với phân tử H_2 (H.II.17) phương trình Schroedinger có dạng :



Hình II.17. Phân tử H_2

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

với $\hat{H} = \hat{T} + U =$

$$= -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_1 - \frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_2 + e^2\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}}\right)$$

Phương trình này không giải được chính xác nên Heitler, London đã xác định hàm sóng ψ và năng lượng E của hệ 2 điện tử bằng phương pháp gần đúng.

II.2.2.2. Hàm sóng

Trong phương pháp gần đúng, Heitler và London thừa nhận trong phân tử H_2 vẫn còn tồn tại những orbital nguyên tử (AO) và xuất phát từ cấu hình $s_a^1\ s_b^1$ nghĩa là coi mỗi orbital s của nguyên tử H_a và H_b có một điện tử.

(Để đơn giản, ta sử dụng các ký hiệu s, p, d để chỉ các hàm nguyên tử thay cho ψ_s, ψ_p, ψ_d ...)

Vì các điện tử được coi là chuyển động độc lập với nhau nên hàm sóng của hệ có dạng : [1)]

$$\psi_I = s_a(1).s_b(2)$$

$$(s_a(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{1a}},\quad s_b(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{2b}})$$

Do tính không phân biệt của các điện tử nên ta có một hàm gần đúng khác hoàn toàn tương đương :

$$\psi_{II} = s_a(2).s_b(1)$$

Từ những đặc tính của phương trình Schroedinger (phương trình vi phân tuyến tính và thuần), tổ hợp của hai hàm trên được coi là những nghiệm gần đúng mô tả các trạng thái của hệ điện tử trong phân tử. [2)]

$$\psi_+ = \psi_I + \psi_{II} = s_a(1).s_b(2) + s_a(2).s_b(1)$$

$$\psi_- = \psi_I - \psi_{II} = s_a(1).s_b(2) - s_a(2).s_b(1)$$

1) Áp dụng định luật nhân xác suất

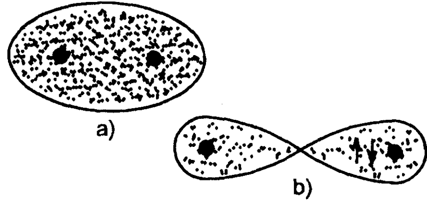
2) Để đơn giản ta không xét đến các thừa số chuẩn hóa. Đối với hàm ψ_+ thì

$N_+ = \dfrac{1}{\sqrt{2(1 + S^2)}}$, với hàm ψ_- thì $N_- = \dfrac{1}{\sqrt{2(1 - S^2)}}$

$S = \int s_a(1)s_b(1)d\tau_1 = \int s_a(2)s_b(2)d\tau_2$ = tích phân xen phủ.

Ta dễ dàng thấy rằng khi hoán vị hai điện tử (1) và (2) cho nhau thì hàm ψ_+ không đổi dấu, hàm ψ_- đổi dấu. Điều đó có nghĩa là hàm ψ_+ là đối xứng, hàm ψ_- là phản xứng.

Đến đây ta vẫn chưa xét đến spin của điện tử, các hàm trên mới là các hàm orbital hay các hàm không gian. Hàm toàn phần là tích của các hàm trên với các hàm spin. Theo nguyên lí Pauli, hàm toàn phần của hệ điện tử phải là *hàm phản xứng*.



Hình II.18. Sự phân bố mật độ xác suất đối với trường hợp hai điện tử có spin đối song (a) và trường hợp hai điện tử có spin song song (b).

Vì vậy, ứng với hàm đối xứng ψ_+ thì hàm spin phải phản xứng nghĩa là hai điện tử phải có spin đối song (↑↓) [1]. Ngược lại, ứng với hàm phản xứng ψ_- thì hàm spin phải đối xứng nghĩa là hai điện tử phải có spin song song (↑↑).

Ta đã biết, bình phương các hàm ψ_+ và ψ_- cho biết sự phân bố mật độ xác suất có mặt của điện tử.

$$\psi^2_+ = \psi^2_I + \psi^2_{II} + 2\psi_I\psi_{II}$$

$$\psi^2_- = \psi^2_I + \psi^2_{II} - 2\psi_I\psi_{II}$$

Kết quả cho thấy là ứng với những hàm ψ_+ nghĩa là đối với trường hợp mà spin của hai điện tử đối song (↑↓), có sự tăng mật độ xác suất ở khoảng giữa hai hạt nhân và ngược lại; đối với hàm ψ_- nghĩa là ứng với trường hợp mà spin của hai điện tử song song (↑↑) thì có sự giảm mật độ xác suất ở khoảng giữa hai hạt nhân (H.II.18).

---

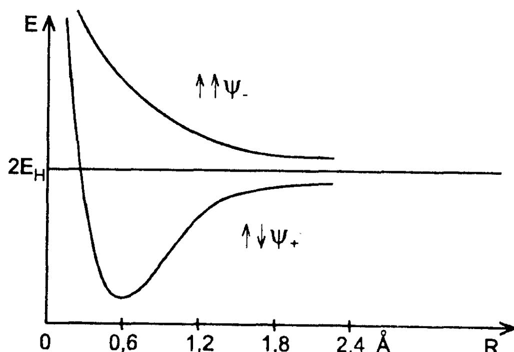
2) Hàm toàn phần phản xứng có dạng :

$\psi(\text{toàn phần}) = [s_a(1)s_b(2) + s_a(2)s_b(1)][\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$

Vì hàm spin chỉ là những kí hiệu, sử dụng để biện luận nên không xét đến nếu không cần thiết.

II.2.2.3. Năng lượng

Sự tính toán năng lượng [1] cũng cho thấy đối với trường hợp hai điện tử có spin đối song, khi hai nguyên tử H tiến lại gần nhau thì có sự giảm năng lượng của hệ thống (H.II.19) và năng lượng này có giá trị cực tiểu ở một khoảng cách xác định (khoảng cách cân bằng).



Hình II.19. Kết quả tính toán năng lượng đối với hai hàm ψ_+ và ψ_-

Ngược lại, đối với trường hợp hai điện tử có spin song song thì khi hai nguyên tử tiến lại gần nhau, năng lượng của hệ tăng một cách liên tục.

II.2.2.4. Tóm tắt kết quả và ý nghĩa

Từ hai AO có điện tử (độc thân) Heitler–London đã thành lập hàm sóng chung và từ đó tính năng lượng của cặp điện tử hóa trị đó. Trong trường hợp hai điện tử *có spin đối song* (hàm sóng có dạng $\psi_+ = s_a(1)s_b(2) + s_a(2)s_b(1)$ thì khi hai nguyên tử tiến lại gần nhau, có sự giảm năng lượng của hệ thống nghĩa là dẫn đến sự bền vững hóa hệ thống tức sự hình thành phân

---

1) Từ hàm sóng ψ_+ hoặc ψ_- năng lượng được tính theo hệ thức

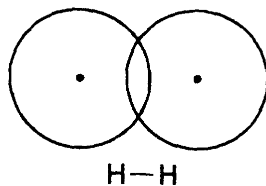
$$E_\pm = \frac{\int \psi_\pm \hat{H} \psi_\pm d\tau}{\int \psi_\pm^2 d\tau}$$. kết quả thường viết dưới dạng : $E = 2E_H + \dfrac{C \pm A}{1 \pm S^2}$ trong đó C là tích phân Coulomb, A là tích phân trao đổi và S là tích phân xen phủ.

tử H_2. Khoảng cách ứng với giá trị cực tiểu của năng lượng chính là khoảng cách của hai hạt nhân ở trạng thái cân bằng.

Sự giảm năng lượng của hệ thống được giải thích bằng sự tăng mật độ xác suất có mặt của các điện tử ở khoảng giữa hai hạt nhân. Ngoài lực đẩy của hạt nhân khác, mỗi proton còn chịu một lực hút tổng hợp của các điện tử hướng về tâm phân tử. Ở khoảng cách trên, hai lực này cân bằng nhau. Từ đó ta thấy *lực liên kết hóa học cũng có nguồn gốc tĩnh điện.*

Với kết quả trên, Heitler – London cũng đã giải thích được tính bão hòa hóa trị của liên kết. Sự kết hợp thêm nguyên tử H thứ ba vào phân tử H_2 là không thể xảy ra vì trong phân tử H_2, hai điện tử có spin đối song nên điện tử của nguyên tử H thứ ba phải có spin cùng chiều với một trong hai điện tử trên và từ đó, giữa nguyên tử này và phân tử H_2 sẽ có tương tác đẩy giống như tương tác đẩy giữa hai nguyên tử H có spin cùng chiều khi chúng tiến lại gần nhau.

Hàm $\psi_+ = s_a(1)s_b(2) + s_a(2)s_b(1)$ được gọi là hàm Heitler – London (ψ_{HL}), hàm này mô tả trạng liên kết trong phân tử H_2 mà trong đó hai điện tử được ghép đôi có spin đối song. Vì hàm ψ_+ mô tả trạng thái của cặp điện tử hóa trị xuất phát từ hai nguyên tử hiđro nên hàm này được đặc trưng bằng sơ đồ H – H, ứng với sơ đồ liên kết cộng hóa trị của Lewis. Vì hàm ψ_{HL} được thành lập từ các AO : s_a, s_b nên liên kết trong phân tử H_2 được mô tả một cách định tính bằng sự xen phủ của hai orbital s_a và s_b (H. II.20).



Hình II.20.
Liên kết H – H.

Ta cũng cần lưu ý rằng phương pháp HL chỉ cho những kết quả có tính chất định tính, vì vậy cũng chỉ thích hợp trong

việc giải thích định tính về liên kết (chủ yếu là liên kết định cư).

II.2.3. THUYẾT VB VÀ SỰ GIẢI THÍCH ĐỊNH TÍNH CÁC VẤN ĐỀ VỀ LIÊN KẾT

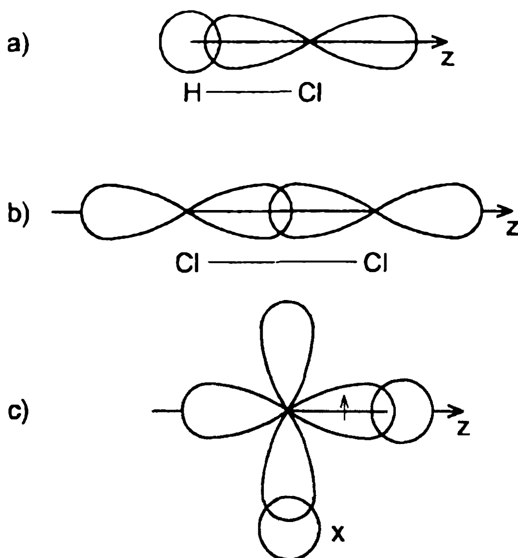
Phương pháp Heitler – London khảo sát về phân tử H_2 được phát triển và mở rộng thành *phương pháp liên kết hóa trị* áp dụng cho mọi phân tử. Dưới đây ta chỉ đề cập đến cách giải thích định tính các vấn đề về liên kết, chủ yếu là các liên kết định cư, trên cơ sở của thuyết liên kết hóa trị.

II.2.3.1. Thuyết VB và sự hình thành các liên kết

Giống như trường hợp phân tử H_2, trong trường hợp chung (trừ một số trường hợp đặc biệt) mỗi liên kết cộng hóa trị được mô tả một cách định tính bằng sự xen phủ hai orbital hóa trị có điện tử của hai nguyên tử liên kết.

Sự hình thành các liên kết trong các phân tử HCl, Cl_2, H_2S được trình bày trong hình H.II.21.

Nguyên tử H có một điện tử trên orbital 1s, nguyên tử Cl có một điện tử độc thân trên orbital p (gọi là orbital p_z).



Hình II.21. Sự hình thành các liên kết trong các phân tử Cl_2, HCl, H_2S.

Sự xen phủ orbital p_z của Cl và orbital 1s của H tạo thành liên kết H – Cl.

Hàm sóng chung của cặp điện tử liên kết có dạng :

$$\psi_{H-Cl} = s(1)p_z(2) + s(2)p_z(1)$$

Trong phân tử Cl_2, liên kết Cl – Cl được giải thích bằng sự xen phủ các orbital p_z của hai nguyên tử Cl.

Sunfua (lưu huỳnh) có hai điện tử trên hai orbital p (kí hiệu là p_x, p_z)

Sự xen phủ mỗi orbital này với 1 orbital 1s của nguyên tử H tạo nên một liên kết S – H.

II.2.3.2. Nguyên lí xen phủ cực đại và tính định hướng hóa trị

Liên kết giữa hai nguyên tử càng bền nếu mức độ xen phủ của các orbital càng lớn. (Năng lượng liên kết càng lớn nếu tích $\psi_a\psi_b$ càng lớn). Vì vậy, sự xen phủ các orbital tuân theo một nguyên lí được gọi là *nguyên lí xen phủ cực đại*. Theo nguyên lý xen phủ cực đại thì *liên kết sẽ được phân bố theo phương hướng nào mà mức độ xen phủ các orbital liên kết có giá trị cực đại.*

Như vậy, theo nguyên lí xen phủ cực đại :

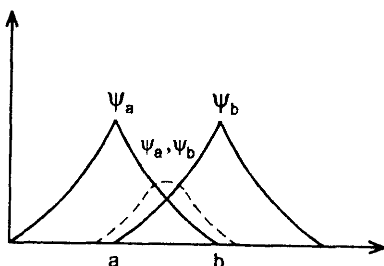
– Đối với liên kết H – Cl, tâm của nguyên tử H phải nằm trên trục của orbital p.

– Đối với liên kết Cl – Cl, trục của hai orbital p_z phải trùng nhau.

Ta đã biết, trong các phân tử nhiều nguyên tử, các góc liên kết có những giá trị xác định. Đặc tính này gọi là *tính định hướng hóa trị*.

Để làm ví dụ, xét phân tử H_2S (H.II.21c). Vì một mặt, trục của các orbital p của nguyên tử S vuông góc với nhau và mặt

khác, theo nguyên lý xen phủ cực đại, hai hạt nhân của hai nguyên tử H phải nằm trên trục của các orbital của nguyên tử S nên nếu không có ảnh hưởng của các yếu tố phụ khác thì góc liên kết $\widehat{HSH}$ phải bằng 90^o.



Hình II.22.

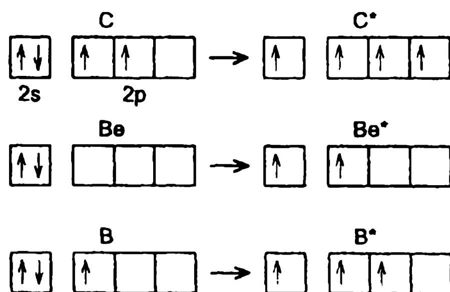
Sở dĩ trên thực tế phương của hai liên kết này không hoàn toàn, vuông góc với nhau tạo với nhau một góc 90^o là vì có những yếu tố phụ khác như lực đẩy tĩnh điện của 2 nguyên tử H, xuất hiện do sự phân cực của các liên kết S–H, lực đẩy lẫn nhau giữa các cặp điện tử thuộc các liên kết khác nhau.

Một cách tương tự người ta giải thích các góc liên kết trong các phân tử H_2Se (91^o) ; PH_3($93,3^o$) ; AsH_3($91,8^o$).

II.2.3.3. Thuyết VB và hóa trị của các nguyên tố

Theo thuyết điện tử về hóa trị, cộng hóa trị của một nguyên tử là số cặp điện tử mà nguyên tử đó có chung với các nguyên tử khác hay là số liên kết mà nguyên tử đó tham gia. Trong bài toán về phân tử H_2, Heitler – London đã chứng minh được là hai điện tử trong phân tử H_2 phải có spin đối song. Kết quả này được mở rộng cho các phân tử khác : Mỗi liên kết cộng hóa trị được hình thành từ sự ghép đôi hai điện tử độc thân có spin đối song thuộc hai nguyên tử liên kết. Như vậy một nguyên tử A chẳng hạn, nếu có n điện tử độc thân thì nó có khả năng tham gia n liên kết và có hóa trị n. Điều đó cũng có nghĩa là *hóa trị của một nguyên tố do số điện tử độc thân của một nguyên tử thuộc nguyên tố đó quyết định.*

Ta dễ dàng giải thích hóa trị một của F, hóa trị hai của O, hóa trị ba của N. Tuy nhiên trong nhiều trường hợp, cấu hình điện tử của nguyên tử có thể có sự biến đổi khi hình thành liên kết nếu năng lượng tiêu tốn để chuyển nguyên tử từ trạng thái cơ bản lên trạng thái kích thích được đền bù bằng năng lượng được giải phóng khi tạo thành liên kết hóa học. Trong trường hợp này hóa trị của nguyên tố sẽ do số điện tử độc thân ở trạng thái kích thích quyết định, (đánh dấu *).

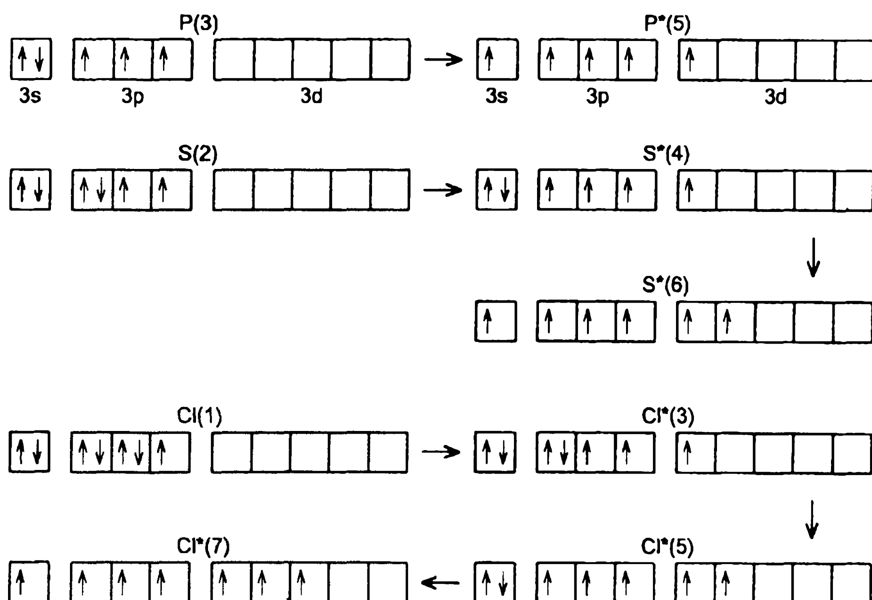


Hình II.23.

Trên cơ sở đó người ta dễ dàng giải thích hóa trị bốn của C, hóa trị hai của Be, hóa trị ba của B.

Ta cần lưu ý là đối với những nguyên tố thuộc các nhóm chính, đặc biệt là đối với những nguyên tố thuộc chu kỳ II, sự chuyển điện tử chỉ có thể thực hiện giữa các orbital thuộc cùng một lớp. Sự chuyển điện tử lên một lớp orbital khác đòi hỏi một năng lượng kích thích quá lớn, không thể thực hiện được trong các quá trình hóa học. Lớp ngoài cùng của các nguyên tố thuộc chu kì II chỉ có 4 orbital vì vậy các nguyên tố này không thể có cộng hóa trị cao hơn 4. Lớp ngoài cùng của các nguyên tố thuộc chu kỳ III có 3 phân lớp (s,p,d) nên các nguyên tố này cũng như các nguyên tố thuộc các chu kì sau, có thể có hóa trị cao hơn 4.

Ta dễ dàng giải thích hóa trị 3,5 của P, hóa trị 2,4,6 của S và hóa trị 1,3,5,7 của Cl.



Hình II.24.

Qui tắc trên được gọi là *qui tắc hóa trị spin*. Nhìn chung với qui tắc này người ta có thể giải thích được hóa trị của nhiều nguyên tử. Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp qui tắc trên tỏ ra bất lực, ví dụ không giải thích được hóa trị ba – hóa trị đặc trưng của Cr và Fe, hóa trị năm – hóa trị đặc trưng của Mn. Điều này cũng dễ hiểu vì qui tắc hóa trị spin là một qui tắc chỉ có tính chất định tính, không dựa trên sự tính toán chặt chẽ về năng lượng của phân tử, đặc trưng cho độ bền và quyết định khả năng tồn tại của chúng ở trạng thái này hay trạng thái khác.

II.2.3.4. Sự lai hóa các orbital nguyên tử

Khái niệm lai hóa :

Khái niệm lai hóa được Pauling đưa ra trong khuôn khổ của thuyết VB.

Để cụ thể, ta xét phân tử BeH_2 : $H_a - Be - H_b$.

Ở trạng thái hóa trị Be có cấu hình : $(1s^2)2s^12p^1$. Vì hai orbital tham gia liên kết 2s và 2p khác nhau nên người ta có thể nghĩ rằng hai liên kết $Be - H_a$ và $Be - H_b$ phải khác nhau. Tuy nhiên, trên thực tế hai liên kết này hoàn toàn đồng nhất và hướng về hai phía khác nhau của một đường thẳng. Điều này được Pauling giải thích bằng sự lai hóa các AO.

Vì các hàm 2s và 2p là những nghiệm của phương trình Schroedinger, một phương trình vi phân tuyến tính nên xét về mặt toán học thì tổ hợp tuyến tính của các hàm trên :

$$\psi(sp)_1 = \sqrt{\frac{1}{2}}(s + p) \; ; \; \psi(sp)_2 = \sqrt{\frac{1}{2}}(s - p)$$

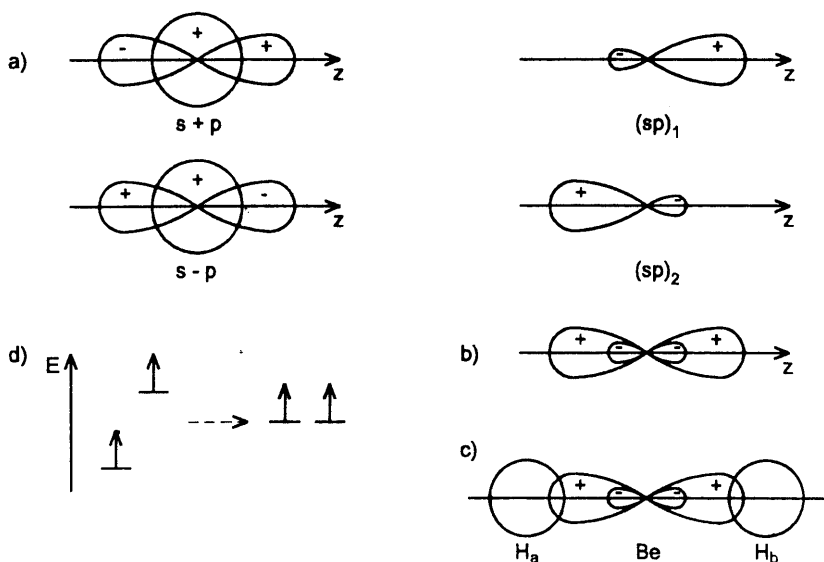
cũng là nghiệm của phương trình hay nói một cách khác, các tổ hợp này (để tiện ta ký hiệu là $(sp)_1$, $(sp)_2$) cũng là những orbital của nguyên tử Be. Các orbital này được gọi là các *orbital lai hóa*.

Sự hình thành các orbital lai hóa được diễn tả như hình II.25. (muốn xét hình dạng của các orbital lai hóa, cần xét phần góc của các AO tham gia lai hóa).

Các orbital lai hóa hoàn toàn tương đương (suy biến) và cùng với hai orbital 1s của các nguyên tử H tạo thành các liên kết vững bền hơn so với các orbital không lai hóa s và p.

Tóm tắt lại :

Các orbital lai hóa là những tổ hợp tuyến tính của các orbital nguyên tử. Trạng thái lai hóa là trạng thái suy biến.



Hình II.25.

a. Sự hình thành các orbital lai hóa.

b. Các orbital lai hóa sp.

c. Liên kết trong phân tử BeH_2.

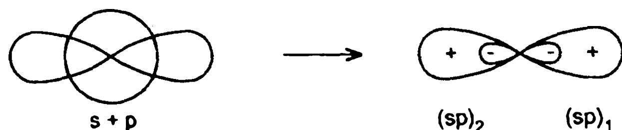
d. Năng lượng của điện tử ở trạng thái kích thích và ở trạng thái lai hóa.

Số các orbital lai hóa bằng số các orbital nguyên tử tham gia lai hóa. Các orbital tham gia lai hóa phải có năng lượng không khác nhau nhiều.

Các orbital lai hóa mô tả một trạng thái dặc biệt của nguyên tử khi hình thành liên kết, các liên kết tạo bởi các orbital lai hóa (và các orbital của các nguyên tử khác) bền vững hơn là bởi các orbital không lai hóa.

Lai hóa sp, lai hóa thẳng.

Trong ví dụ trên, các orbital lai hóa được hình thành từ sự tổ hợp tuyến tính một orbital s với một orbital p nên được gọi là lai hóa sp hay lai hóa thẳng vì trục của hai orbital lai hóa cùng nằm trên một đường thẳng. Người ta thường mô tả sự hình thành các orbital lai hóa một cách đơn giản như hình II.26.

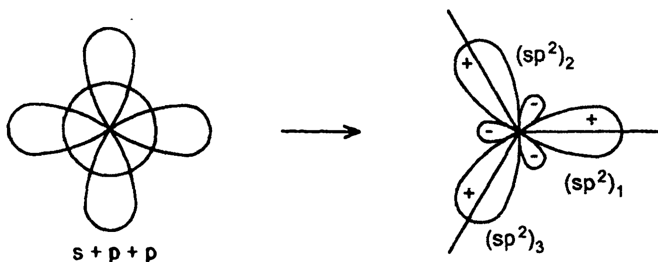


Hình II.26. Lai hóa sp.

Các ví dụ khác về lai hóa sp : BeX_2, ZnX_2, CdX_2 ... (X là halôgien) đặc biệt quan trọng là CH ≡ CH (sẽ xét sau).

Lai hóa sp^2, lai hóa tam giác

Sự lai hóa giữa một orbital s và hai orbital p được gọi là lai hóa sp^2 hay lai hóa tam giác vì trục của các orbital lai hóa tạo với nhau một góc bằng 120° và hướng về 3 đỉnh của một tam giác đều.



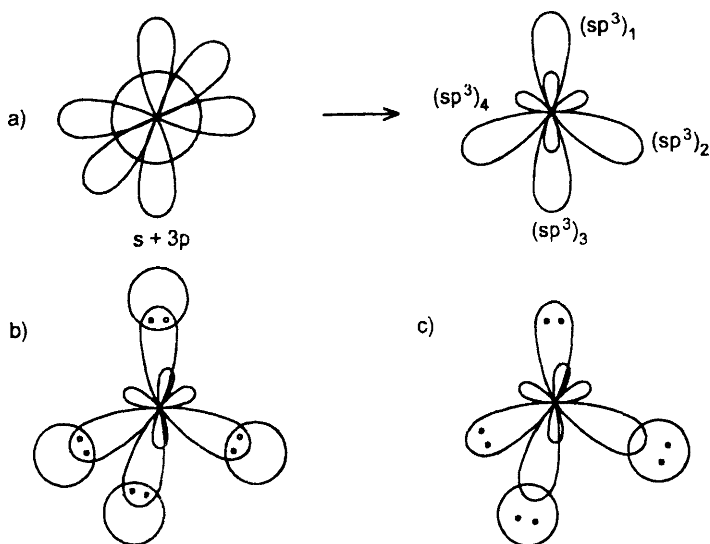
Hình II.27. Lai hóa sp^2

Ví dụ BX_3 (X = halogien), đặc biệt là phân tử $CH_2 = CH_2$ (xét sau)

Lai hóa sp^3, lai hóa tứ diện.

Sự lai hóa giữa một orbital s và ba orbital p được gọi là lai hóa sp^3 hay lai hóa tứ diện vì bốn orbital lai hóa hướng về bốn đỉnh của một tứ diện đều (H.II.28).

Trong phân tử CH_4, các orbital lai hóa trên cùng với các orbital 1s của 4 nguyên tử H tạo nên 4 liên kết C – H hướng về 4 đỉnh của một tứ diện đều với góc tứ diện bằng $109^o28'$.



Hình II.28.

a. Sự hình thành các orbital lai hóa sp^3

b. Phân tử CH_4 c. Phân tử H_2O

Trong các phân tử khác mà trong đó, chung quanh nguyên tử trung tâm có 4 cặp điện tử (kể cả các cặp điện tử không liên kết) người ta cũng giải thích sự hình thành các liên kết

bằng sự tham gia của các orbital lai hóa. Ví dụ phân tử H_2O với $\widehat{HOH} = 104^o30'$, phân tử NH_3 với $\widehat{HNH} = 107^o$ ...

Trong cùng một nhóm chính, khả năng hình thành những trạng thái lai hóa giảm từ trên xuống dưới và cùng với sự tăng bán kính nguyên tử, độ dài liên kết cũng tăng từ trên xuống dưới, do đó mức độ xen phủ của các orbital lai hóa giảm, năng lượng được giải phóng không đủ bù trừ cho năng lượng kích thích. Vì vậy, đối với các phân tử như H_2S, H_2Se, H_2Te cũng như các phân tử PH_3, AsH_3, SbH_3 người ta vẫn có thể giải thích sự hình thành các liên kết bằng sự tham gia của các orbital không lai hóa.

Đối với các nguyên tố chuyển tiếp, vì các orbital d cũng là những orbital hóa trị nên các orbital này cũng có khả năng tham gia lai hóa, thí dụ lai hóa sp^2d, sp^3d^2 . . .

Một số dạng orbital lai hóa quan trọng được ghi trong bảng II.3.

Bảng II.3. **Một số dạng orbital lai hóa quan trọng.**

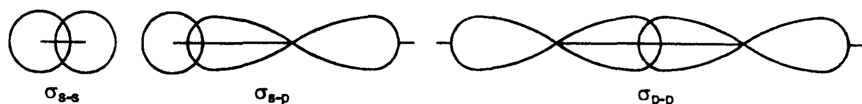
Dạng lai hóa	Sự phân bố hình học	Loại phân tử	Ví dụ
sp	thẳng	AB_2, thẳng	$BeCl_2$
pd	thẳng	AB_2, thẳng	XeF_2
sp^2	tam giác phẳng	AB_3, tam giác phẳng AB_2, hình chữ V	BF_3 SO_2
sp^3	tứ diện	AB_4, tứ diện AB_3, tháp tam giác AB_2, hình chữ V	CH_4 NH_3 H_2O
sp^2d	vuông phẳng	AB_4, vuông phẳng	XeF_4
sp^3d	bát diện	AB_6, bát diện AB_5, tháp vuông	SF_6 BrF_5

II.2.3.5. Liên kết σ, liên kết π, liên kết δ

Tùy theo tính đối xứng của sự phân bố mật độ xác suất có mặt của điện tử liên kết đối với trục liên kết, người ta phân biệt liên kết xichma (σ), liên kết pi(π), liên kết đenta (δ)

II.2.3.5.1. Liên kết σ: là liên kết mà sự phân bố mật độ xác suất có mặt của các điện tử liên kết có đối xứng quay chung quanh trục liên kết

Các liên kết trong phân tử H_2, HCl, Cl_2 do sự xen phủ của các orbital s – s, s – p, p – p đã được nói ở trên là các liên kết σ và thường kí hiệu là σ_{s-s} , σ_{s-p} , σ_{p-p} .



Hình II.29. Liên kết σ.

Một cách hình tượng, người ta thường coi sự phân bố xác suất có mặt của điện tử trong không gian tạo thành một "đám mây điện tử".

Với khái niệm này người ta thường định nghĩa một cách đơn giản : *liên kết σ là liên kết mà đám mây điện tử liên kết có đối xứng quay xung quanh trục liên kết.*

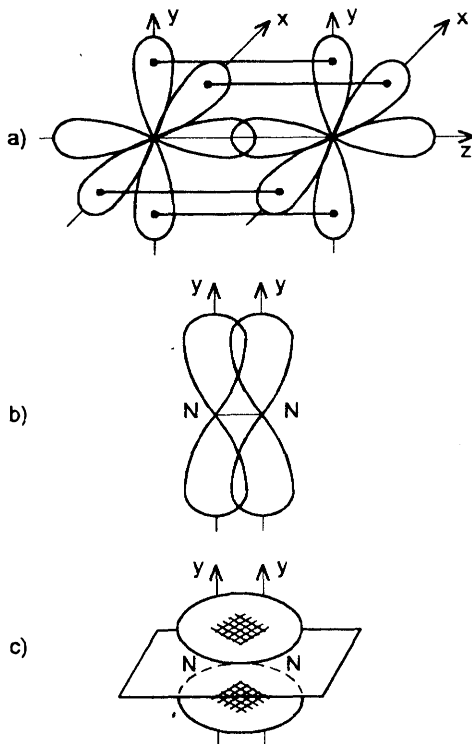
Vì mức độ xen phủ của orbital càng lớn thì liên kết càng bền nên trong những điều kiện như nhau (đặc biệt là đối với cùng một lớp điện tử), năng lượng liên kết σ_{p-p} lớn hơn năng lượng liên kết σ_{s-p} khoảng 3 lần và năng lượng liên kết σ_{s-p} lớn hơn năng lượng σ_{s-s} khoảng $\sqrt{3}$ lần.

II.2.3.5.2. Liên kết π

Nguyên tử N có ba điện tử độc thân. Giữa hai nguyên tử N trong phân tử N_2 có 3 liên kết : N ≡ N. Theo nguyên lý

xen phủ cực đại thì một trong ba liên kết đó là σ được hình thành do sự xen phủ của hai orbital p (p_z), còn hai liên kết khác được hình thành do sự xen phủ của các cặp orbital $p_x - p_x$, $p_y - p_y$ có trục vuông góc với nhau và vuông góc với trục liên kết. Mỗi cặp orbital trên có trục song song với nhau, xen phủ ở hai phía của trục liên kết và tạo nên một liên kết π.

Liên kết π là liên kết mà "đám mây điện tử liên kết" có mặt phẳng đối xứng chứa trục liên kết (H.II.30)

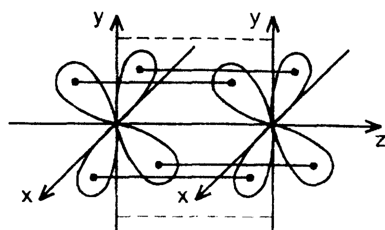


Hình II.30. a. Ba liên kết trong phân tử N_2.
b. Liên kết π_y.
c. Mặt phẳng đối xứng.

II.2.3.5.3. Liên kết denta δ (ít gặp)

là liên kết mà "đám mây điện tử liên kết" có hai mặt phẳng đối xứng vuông góc với nhau và chứa trục liên kết.

Hình II.31 mô tả sự xen phủ của hai orbital d tạo nên một liên kết δ (xen phủ cả 4 cánh)

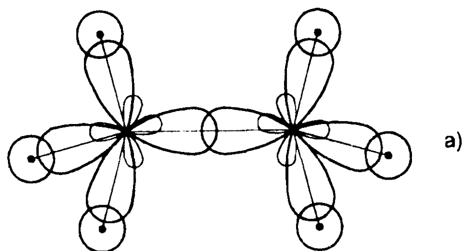


Hình II.31. Liên kết δ.

II.2.3.6. Liên kết trong một số phân tử quan trọng

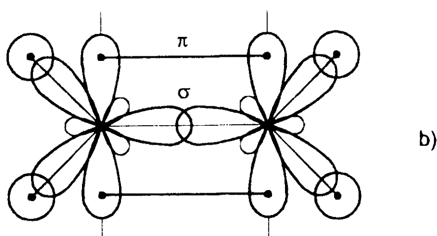
Phân tử êtan.

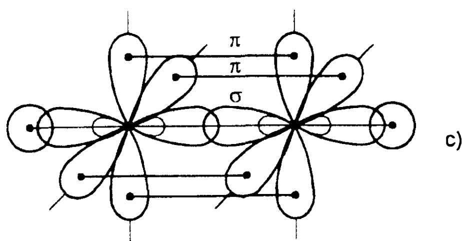
Các liên kết trong phân tử êtan đều là các liên kết σ. Các orbital của các nguyên tử C tham gia liên kết đều là các orbital lai hóa sp^3. Các góc liên kết đều bằng $109^o28'$.



Phân tử êtylen.

Liên kết π giữa hai nguyên tử C hình thành do sự xen phủ của hai orbital p (thuần tuý) thuộc hai nguyên tử C. Hai orbital p còn lại và orbital 2s tạo thành 3 orbital lai hóa sp^2 xen phủ với orbital 1s của hai nguyên tử H và với orbital lai hóa của nguyên tử C khác tạo nên các liên kết σ. Góc liên kết bằng 120^o.





Hình II.32. Liên kết trong phân tử etan a) ; êtylen b) ; axêtylen c).

Phân tử axêtylen.

Hai orbital p (không lai hóa) của nguyên tử C xen phủ với hai orbital p của nguyên tử C khác tạo nên hai liên kết π. Orbital p còn lại tạo với orbital 2s thành hai orbital lai hóa sp

xen phủ với orbital lai hóa của nguyên tử C khác và với orbital 1s của H tạo nên hai liên kết σ.

Ghi chú :

Sự giải thích định tính về quan hệ liên kết trong các trường hợp đặc biệt như liên kết trong các hệ liên hợp, liên kết thiếu điện tử, liên kết thừa điện tử bằng thuyết VB thường khó hiểu và có thể gây hiểu nhầm. Ta sẽ xét các trường hợp này theo quan điểm của thuyết MO.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Hãy vẽ sơ đồ xen phủ các orbital và giải thích sự hình thành các liên kết trong các phân tử sau đây :



$$H - Cl,\ Cl - Cl,\ H_2S,\ PH_3\ ;\ Br_2$$

Hãy giải thích tại sao góc liên kết $\widehat{HSH}$ trong phân tử H_2S luôn luôn bằng 92^o.

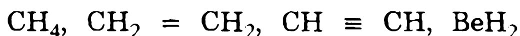
2. Thế nào là sự lai hóa các orbital nguyên tử.

Thế nào là lai hóa sp, cho ví dụ.

Thế nào là lai hóa sp^2, cho ví dụ.

Thế nào là lai hóa sp^3, cho ví dụ.

3. Hãy vẽ sơ đồ xen phủ các orbital và giải thích sự hình thành các liên kết trong các phân tử sau đây :



$$CH_4,\ CH_2 = CH_2,\ CH \equiv CH,\ BeH_2$$

4. Thế nào là liên kết σ (xichma), cho ví dụ

Thế nào là liên kết π (pi), cho ví dụ.

Vẽ sơ đồ xen phủ các orbital và giải thích sự hình thành các liên kết trong phân tử N_2, trong phân tử H_2O.

5. Hãy vẽ sơ đồ xen phủ các orbital và giải thích sự hình thành các liên kết trong phân tử CH_4, C_2H_6.

6. Hãy giải thích hóa trị 1 của H, của Cl ; hóa trị 2 của O, của S ; hóa trị 3 của N.

7. Clo, sunfua có thể có hóa trị bao nhiêu. Hãy giải thích.

8. Hãy giải thích hóa trị 2 của Be, hóa trị 4 của cacbon, hóa trị 3, hóa trị 5 của P (phôtpho)

II.3. THUYẾT ORBITAL PHÂN TỬ (THUYẾT MO)

II.3.1. LUẬN ĐIỂM CƠ BẢN CỦA THUYẾT MO

Thuyết MO dựa trên luận điểm cho rằng trong phân tử, tính cá thể (độc lập) của các nguyên tử không còn tồn tại. Phân tử là một hệ gồm một số có giới hạn các hạt nhân nguyên tử và các điện tử được phân bố trên các orbital chung của phân tử.

Để dễ hình dung, ta so sánh phân tử với nguyên tử nhiều điện tử.

Trên cơ sở của mô hình về các hạt độc lập, người ta thừa nhận là trong nguyên tử nhiều điện tử có những trạng thái riêng cho các điện tử và khi chưa chú ý đến spin thì trạng thái đó được xác định bởi một hàm không gian được gọi là *orbital nguyên tử* (AO).

Một cách tương tự, thuyết MO cũng thừa nhận là trong phân tử cũng tồn tại những trạng thái riêng cho các điện tử và khi chưa chú ý đến spin thì trạng thái đó được xác định bởi một hàm không gian được gọi là *orbital phân tử (MO)*.

Trong nguyên tử, sự phân bố các điện tử trên các AO tuân theo nguyên lý vững bền, nguyên lý Pauli và quy tắc Hund, từ đó ta có cấu hình điện tử của nguyên tử.

Một cách tương tự, trong phân tử sự phân bố các điện tử trên các MO cũng tuân theo các nguyên lý và qui tắc trên, từ đó ta có cấu hình điện tử của phân tử.

Ta cũng đã biết các AO được xác định bằng phương pháp Slater hay bằng phương pháp trường tự hợp (SCF).

Đối với phân tử, trên cơ sở nguyên lí chồng chất các sóng, các MO thường được thành lập từ sự *tổ hợp tuyến tính* các AO (Linear Combination of Atomic Orbitals) và được gọi là các *MO-LCAO*.

$$\psi_{MO} = \sum c_i\varphi_i$$

Thí dụ các MO trong phân tử H_2 được thành lập từ sự tổ hợp tuyến tính các AO :

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r} \text{ của các nguyên tử H.}$$

Các AO chủ yếu được sử dụng trong việc thành lập các MO thỏa mãn các điều kiện sau đây :

- có năng lượng gần bằng nhau
- có mức độ xen phủ rõ rệt
- có tính đối xứng giống nhau đối với trục nối giữa các nguyên tử

Trong trường hợp các MO được thành lập từ sự tổ hợp các AO chỉ của 2 nguyên tử cạnh nhau thì chúng được gọi là các *MO định cư hai tâm* và khi đó người ta nói đến các *liên kết định cư.*

Trong trường hợp các MO được thành lập từ sự tổ hợp tuyến tính các AO thuộc nhiều nguyên tử khác nhau trong phân tử thì chúng được gọi là các *MO không định cư nhiều tâm* và khi đó người ta nói đến các *liên kết không định cư.*

II.3.2. THUYẾT MO VÀ PHÂN TỬ H_2^+.

Phân tử H_2^+ là đối tượng nghiên cứu cơ bản và đơn giản nhất của phương pháp MO. Lí thuyết kinh điển không giải thích được sự tồn tại của phân tử H_2^+ vì cơ sở của lí thuyết này là quan điểm về liên kết hai điện tử.

Phương trình Schroedinger có dạng :

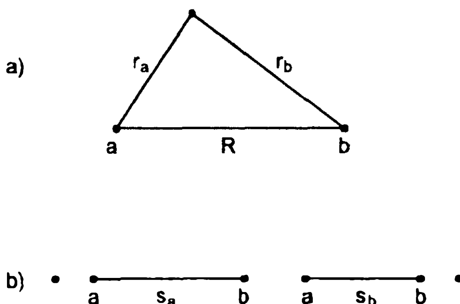
$$\hat{H}.\psi = E.\psi \quad \text{với} \quad \hat{H} = \frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta + e\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b}\right) \quad ^{1)}$$

Dưới đây ta xét cách xác định các MO và các mức năng lượng tương ứng theo thuyết MO.

1. Các MO :

(Để đơn giản ta sử dụng các kí hiệu s, p ... để thay cho các hàm ψ_s, ψ_p ...).

Trong phân tử, điện tử chuyển động trong toàn không gian bao quanh cả hai hạt nhân. Tuy nhiên, khi điện tử ở gần hạt nhân a thì trường lực tác dụng vào điện tử có thể coi là trường lực chỉ của hạt nhân a và khi đó trạng thái của nó có thể được mô tả bởi hàm nguyên tử s_a :



Hình II.33. a. Sơ đồ phân tử H_2^+
b. Sự thành lập các MO từ các AO.

$$s_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a}$$

Ngược lại, khi điện tử ở gần hạt nhân b thì trạng thái của nó trong phân tử có thể được mô tả bằng orbital nguyên tử s_b :

$$s_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b}$$

1) Với việc sử dụng hệ tọa độ elip, phương trình này có thể giải được chính xác (Burrau, Hylleraas, Teller, 1930)

Như vậy, trong những trường hợp giới hạn nói trên, trạng thái của điện tử có thể được mô tả hoặc bởi s_a hoặc bởi s_b. Từ đó suy ra : tổ hợp tuyến tính của hai AO trên là hàm sóng mô tả trạng thái của điện tử trong toàn không gian của phân tử.

$$\psi_{MO} = c_a s_a + c_b s_b$$

Vì hai AO trên đồng nhất nên chúng cùng tham gia vào hàm sóng chung với cùng một trọng lượng thống kê như nhau.

$$c^2_a = c^2_b$$

Từ đó ta có : $c_a = \pm c_b$ và như vậy đối với phân tử H_2^+ ta có hai orbital phân tử

$$\psi_+ = c_+[s_a + s_b]$$

$$\psi_- = c_-[s_a - s_b]$$

c_+ và c_- là thừa số chung nói trên ứng với các tổ hợp cộng và trừ.

Các hệ số c_+ và c_- được xác định từ điều kiện chuẩn hóa hàm sóng.

Đối với hàm ψ_+ ta có :

$$1 = \int_\infty \psi^*_+\psi_+ \, d\tau = \int_\infty \psi^2_+ d\tau = c^2_+ \left[\int_\infty s^2_a d\tau + \int_\infty s^2_b d\tau + 2\int_\infty s_a s_b d\tau\right]$$

Vì s_a, s_b là những hàm chuẩn hóa nên ta có :

$$c^2_+\left[1 + 1 + 2\int_\infty s_a s_b d\tau\right] = 1$$

Tích phân $\int_\infty s_a s_b d\tau$ được gọi là tích phân xen phủ và kí hiệu là S. Từ đó ta có :

$$c^2_+ = \frac{1}{2(1 + S)} \quad \text{hay} \quad c_+ = \pm\frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}}$$

Vì S << 1 nên có thể bỏ qua, từ đó ta có

$$c_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Một cách tương tự ta cũng có $c_- = \frac{1}{\sqrt{2}}$

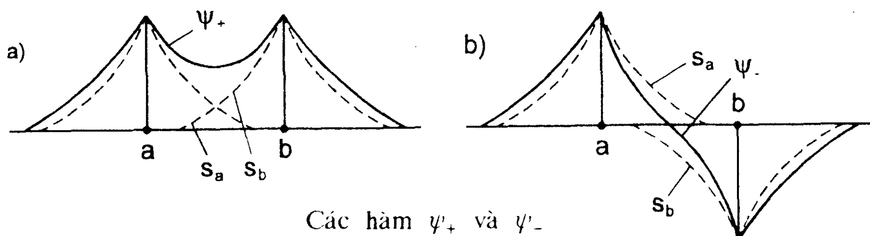
Tóm lại ta có hai MO

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_a + s_b)$$

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_a - s_b)$$

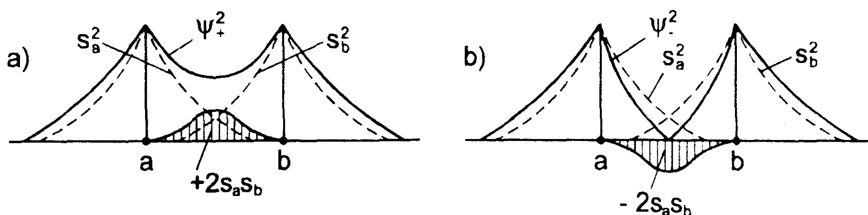
2. Xét ý nghĩa các MO :

Trước hết xét sự biến thiên của ψ_+ và ψ_- (đường đậm nét) dọc theo trục nối hai hạt nhân :



Các hàm ψ_+ và ψ_-

Tiếp theo xét sự biến thiên của ψ^2_+ và ψ^2_- (mật độ xác suất).



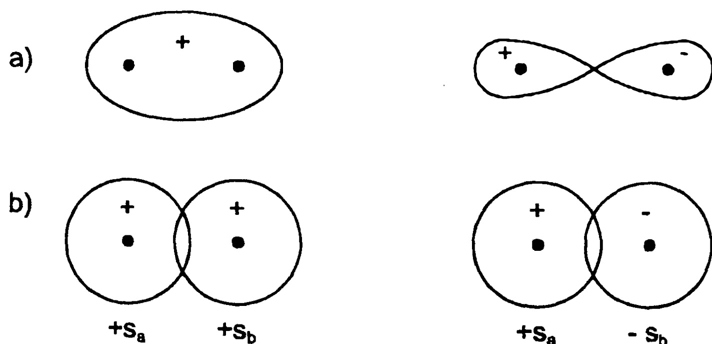
Hình 11.34. Sự phân bố mật độ xác suất dọc theo trục a–b.

$$\psi^2_+ = s^2_a + s^2_b + 2s_as_b$$

$$\psi^2_- = s^2_a + s^2_b - 2s_as_b$$

(không chú ý đến các hệ số)

Đối với orbital ψ_+ có sự tăng và đối với ψ_- có sự giảm mật độ xác suất ở khoảng giữa hai hạt nhân. Do đó các MO : ψ_+ và ψ_- thường được biểu diễn như hình II.35a hay một cách đơn giản như hình II.35b.



Hình II.35. Cách biểu diễn các MO : ψ_+ và ψ_-

3. *Năng lượng E_+ và E_-*

Từ phương trình Schroedinger $\hat{H}\psi = E\psi$ người ta suy ra hệ thức tính năng lượng E_+ và E_- khi điện tử ở trạng thái được mô tả bởi orbital ψ_+ và ψ_-

$$E_{\pm} = \frac{\int \psi_{\pm}\hat{H}\psi_{\pm}d\tau}{\int \psi_{\pm}^2 d\tau}$$

Đối với MO ψ_+ ta có :

$$E_+ = \frac{\int \frac{1}{\sqrt{2}}(s_a + s_b)\hat{H}\frac{1}{\sqrt{2}}(s_a + s_b)d\tau}{\int \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(s_a + s_b)\right]^2 d\tau}$$

$$= \frac{\int (s_a + s_b)\hat{H}(s_a + s_b)\,d\tau}{\int (s_a + s_b)^2 d\tau}$$

$$= \frac{\int s_a \hat{H} s_a\, d\tau + \int s_b \hat{H} s_b\, d\tau + \int s_a \hat{H} s_b\, d\tau + \int s_b \hat{H} s_a\, d\tau}{\int s_a^2 d\tau + \int s_b^2 d\tau + 2\int s_a s^b d\tau}$$

Các tích phân $\int s_a \hat{H} s_a d\tau = \int s_b \hat{H} s_b d\tau$ được ký hiệu là α và được gọi là *tích phân Coulomb*

Các tích phân $\int s_a \hat{H} s_b d\tau = \int s_b \hat{H} s_a d\tau$ được kí hiệu là β và được gọi là *tích phân cộng hưởng hay tích phân trao đổi.*

Ta cũng đã biết, tích phân $\int s_a s_b d\tau \equiv S$ được gọi là *tích phân xen phủ,* $S << 1$ có thể bỏ qua.

Các orbital s_a, s_b đã chuẩn hóa → $\int s^2{}_a d\tau = \int s^2{}_b d\tau = 1$

Từ đó ta có :

$$E_+ = \alpha + \beta \qquad\qquad E_- = \alpha - \beta$$

Ở đây α là năng lượng của điện tử trong nguyên tử H ($R = \infty$) và β luôn luôn âm, vì vậy $E_+ < \alpha$ và $E_- > \alpha$

4. MO liên kết và MO phản liên kết

Sự tổ hợp hai AO : s_a và s_b cho hai MO (orbital phân tử)

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_a + s_b)$$

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_a - s_b)$$

Đối với MO ψ_+ : có sự tập trung mật độ xác suất có mặt của điện tử ở khoảng giữa hai hạt nhân. Như vậy, ngoài lực đẩy tương hỗ giữa hai hạt nhân, mỗi proton còn chịu một lực hút tổng hợp của điện tử hướng về tâm phân tử. Ứng với MO trên ta có $E_+ < \alpha$, điều đó có nghĩa là khi ở trạng thái đó,

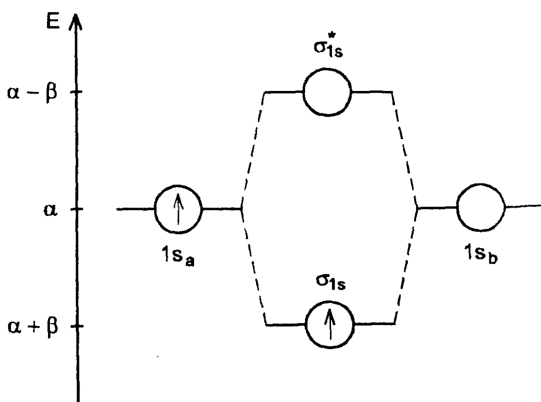
điện tử có năng lượng thấp hơn khi ở trạng thái nguyên tử. Vì vậy orbital phân tử ψ_+ được gọi là *MO liên kết.*

Đối với MO ψ_- : xác suất có mặt của điện tử ở khoảng giữa hai hạt nhân nhỏ. Ứng với MO này ta có $E_- > \alpha$. Điều đó có nghĩa là trạng thái đó kém bền hơn trạng thái nguyên tử. Vì vậy orbital phân tử ψ_- được gọi là *MO phản liên kết*

Các orbital trên đều có *đối xứng trục* (đối xứng quay chung quanh trục liên kết) nên là những MO thuộc loại σ. Vì các MO đó được thành lập từ các AO 1s nên chúng được ký hiệu σ_{1s} đối với MO liên kết và σ^*_{1s} đối với MO phản liên kết.

5. *Giản đồ năng lượng các MO và cấu hình điện tử của phân tử*

Giản đồ năng lượng các MO thường được trình bày như hình II.36. Ngoài mức năng lượng ứng với các MO (giữa) người ta còn ghi các mức năng lượng ứng với các AO xuất phát (phải và trái). Các AO và các MO thường được biểu diễn bằng một vòng tròn (có thể bằng một ô vuông hay chỉ là một vạch ngang).



Hình II.36. Giản đồ năng lượng các MO

Giống như trường hợp nguyên tử, sự phân bố các điện tử trên các MO trong phân tử cũng tuân theo những nguyên tắc cơ bản : nguyên lý vững bền, nguyên lí Pauli và qui tắc Hund.

Đối với phân tử H_2^+ điện tử duy nhất sẽ phân bố trên MO σ_{1s}. Từ đó ta có cấu hình điện tử của phân tử H_2^+ (ở trạng thái cơ bản) $H^+{}_2$: σ_{1s}^1

6. Sự hình thành phân tử

Từ giản đồ năng lượng ta thấy ở trạng thái phân tử, điện tử có năng lượng thấp hơn năng lượng của nó khi ở trạng thái nguyên tử, từ đó dẫn đến sự hình thành phân tử từ những nguyên tử riêng rẽ.

Sự hình thành phân tử hay sự hình thành liên kết hóa học là do sự giảm năng lượng của hệ thống bắt nguồn từ sự tăng mật độ xác suất có mặt của điện tử trong khu vực giữa các hạt nhân nguyên tử.

Lực liên kết như vậy cũng có *bản chất tĩnh điện*

Để có sự phù hợp với lí thuyết kinh điển, người ta định nghĩa số liên kết N bằng :

$$N = \frac{n - n^*}{2}$$

n là số điện tử trên các MO liên kết (gọi tắt là số điện tử liên kết) và n^* là số điện tử phản liên kết. Đối với H_2^+ ta có

$$N = \frac{1 - 0}{2} = \frac{1}{2}$$

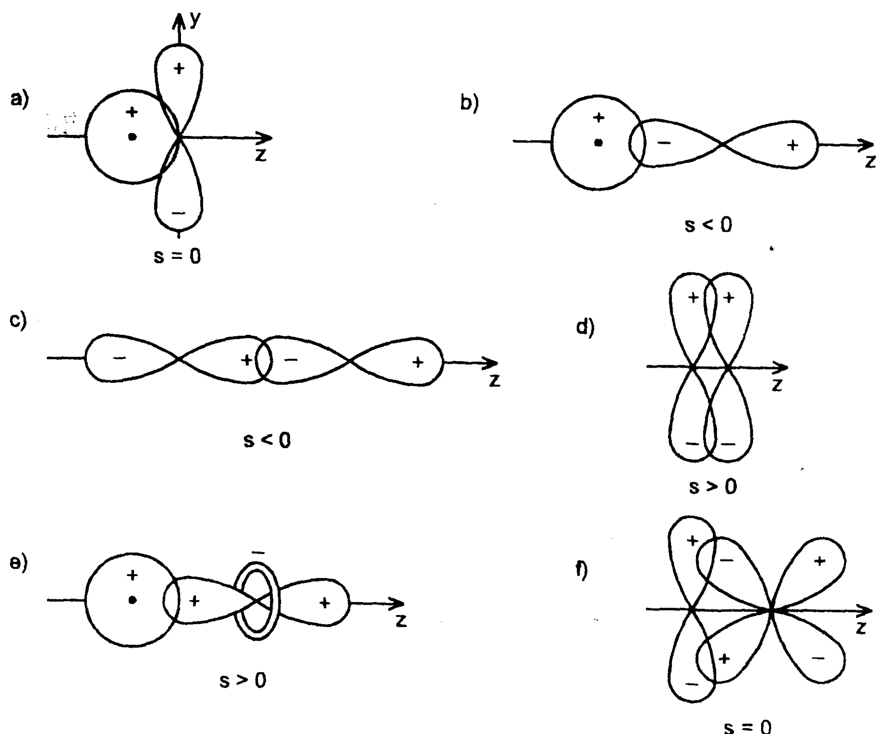
7. Sự xen phủ các orbital

Đến đây ta đã giải xong bài toán về phân tử H_2^+, bài toán cơ bản của phương pháp MO.

Trong thí dụ này, ta thấy sự tổ hợp hai orbital nguyên tử 1s với cùng tính chất đối xứng giống nhau dẫn đến sự hình thành một MO liên kết và một MO phản liên kết tùy theo *dấu của chúng giống nhau (sự xen phủ dương, S > 0) hay dấu của*

chúng khác nhau (sự xen phủ âm, S < 0). Điều này cũng đúng *cho các orbital khác.*

Một số thí dụ về những tổ hợp khác nhau giữa các orbital s, p, d được biểu diễn trong H.II.37. Trong hình này, ngoài những thí dụ về sự xen phủ dương (S > 0), xen phủ âm (S < 0) còn có thí dụ về sự xen phủ mà phần xen phủ dương và phần xen phủ âm triệt tiêu lẫn nhau (S = 0) trong những miền không gian khác nhau (II.37.a). Những tổ hợp này dẫn đến những *orbital không liên kết*



Hình II.37. Sự xen phủ một số orbital.

Chỉ những orbital nguyên tử có tính đối xứng giống nhau mới có khả năng xen phủ và tạo thành một orbital phân tử liên

kết hoặc phản liên kết tùy dấu của chúng giống nhau hay khác nhau ở miền xen phủ. Đối với những orbital không có tính đối xứng giống nhau thì không có sự xen phủ (S = 0), khi đó ta có trạng thái không liên kết

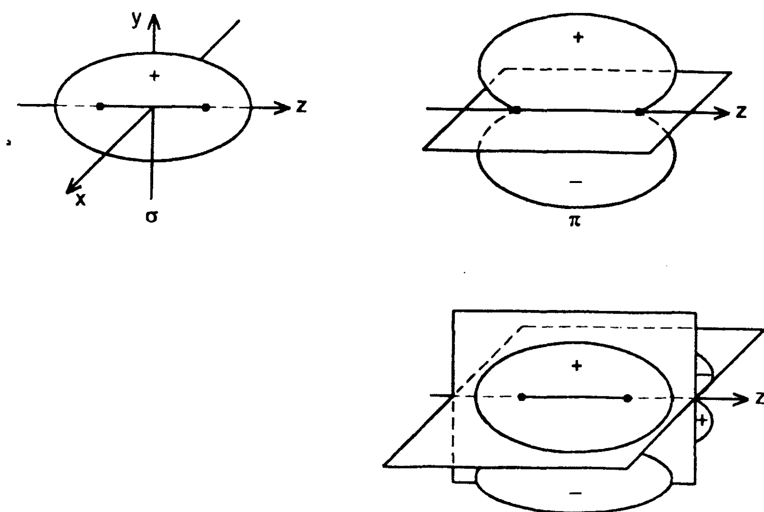
Ta đã biết, trong nguyên tử có những AO : s, p, d..

Một cách tương tự đối với phân tử người ta cũng phân biệt các MO : σ, π, δ, ... tùy theo tính đối xứng của chúng đối với đường nối các hạt nhân.

Orbital σ (xichma) có đối xứng quay đối với đường nối các hạt nhân.

Orbital π (pi) có mặt phẳng phản đối xứng chứa đường nối các hạt nhân.

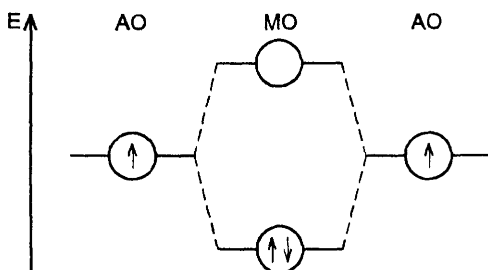
Orbital δ (denta) có hai mặt phẳng phản đối xứng vuông góc với nhau đi qua dường nối các hạt nhân.



Hình II.38. Các orbital phân tử σ, π, δ.

II.3.3. THUYẾT MO VÀ PHÂN TỬ HAI NGUYÊN TỬ

II.3.3.1. Các phân tử A_2 thuộc chu kì 1



Hình II.39. Cấu hình điện tử của H_2.

Ta đã biết các nguyên tử thuộc chu kỳ 1 có một orbital hóa trị 1s. Sự tổ hợp hai AO đó thuộc hai nguyên tử giống nhau cho hai MO : MO liên kết σ_{1s} có năng lượng $E_+ = \alpha + \beta$ và MO phản liên kết σ^*_{1s} có năng lượng $E_- = \alpha - \beta$

H_2^+. *Ta đã xét,* H_2^+ *có cấu hình* σ_{1s},

$$N = \frac{1-0}{2} = \frac{1}{2}$$ *(nửa liên kết)*

Độ dài liên kết : $l = 1,06Å$.

Năng lượng liên kết : $E = 256$ *kJ/mol*

H_2. *Trong phân tử* H_2, *điện tử thứ hai phân bố tiếp vào MO :* σ_{1s} *nhưng có spin đối song với điện tử thứ nhất (xem giản đồ)*

Cấu hình H_2 : σ^2_{1s} ;

$$N = \frac{2-0}{2} = 1$$

$$l = 0,74Å \ ; \ E = 432 \text{ kJ/mol}$$

Phân tử H_2 *có một liên kết, liên kết này cũng được gọi là liên kết* σ.

Tương tự như sơ đồ Lewis, phân tử cũng được biểu diễn bằng sơ đồ H–H.

So với phân tử H_2^+ *ta thấy : số liên kết càng lớn thì năng lượng liên kết càng lớn và độ dài liên kết càng nhỏ.*

He_2^+. Điện tử thứ ba phân bố trên MO : σ_{1s}^*. Ta có cấu hình $\sigma_{1s}^2\sigma_{1s}^{*1}$;

$$N = \frac{2-1}{2} = \frac{1}{2}$$

$$l = 1{,}08Å \; ; \; E = 215 kJ/mol$$

Giống như trường hợp H_2^+, *ở đây ta lại có nửa liên kết,* H_2^+ *và He_2^+, do đó có l và E gần như nhau.*

He_2. Điện tử thứ tư sẽ được phân vào MO phản liên kết σ_{1s}^* ứng với cấu hình $\sigma_{1s}^2\sigma_{1s}^{*2}$.

Số liên kết $$N = \frac{2-2}{2} = 0$$

Phân tử này không tồn tại vì số liên kết bằng không. Tác dụng phản liên kết của hai điện tử phản liên kết làm triệt tiêu tác dụng liên kết của 2 điện tử liên kết.

Ta thấy thuyết MO cho phép tiên đoán sự không tồn tại của phân tử He_2.

II.3.3.2. Thuyết MO và các phân tử A_2 thuộc chu kì 2

II.3.3.2.1. Sự hình thành các MO

Ta chỉ cần xét các orbital hóa trị :

$$2s, \; 2p_x, \; 2p_y, \; 2p_z$$

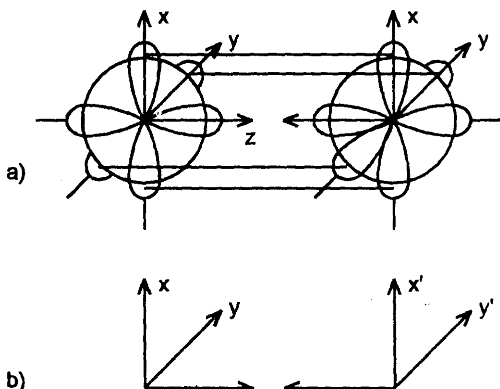
một cách tương tự các MO được thành lập từ sự tổ hợp tuyến tính các AO có tính đối xứng giống nhau.

Từ hình II.40a ta thấy có thể tổ hợp các AO :

$$2s_a - 2s_b \; ; \; 2p_{z_a} - 2p_{z_b}$$

$$2p_{x_a} - 2p_{x_b} ; \; 2p_{y_a} - 2p_{y_b}$$

Hệ tọa độ được qui định như hình H.II.40b. Gốc tọa độ O, O' được chọn là tâm của hai nguyên tử a và b.

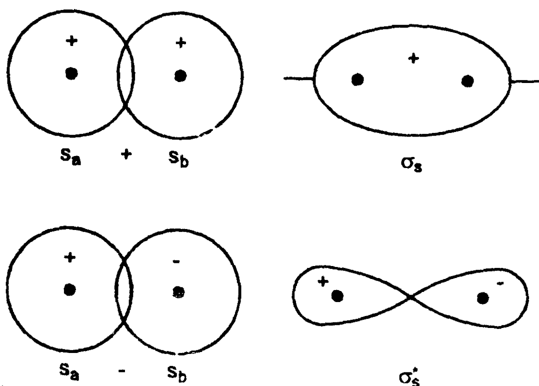


Hình II.40. Các AO hóa trị và hệ tọa độ qui ước.

Tổ hợp các AO : $2s_a - 2s_b$ (để đơn giản ta sử dụng các kí hiệu σ_{2s}, σ^*_{2s} thay cho $\psi(\sigma_{2s})$, $\psi(\sigma^*_{2s})$). Tương tự như trường hợp các orbital $1s_a$ và $1s_b$, ở đây sự tổ hợp hai AO : $2s_a$ và $2s_b$ cho hai MO : liên kết σ_{2s} và phản liên kết σ^*_{2s} :

$$\sigma_{2s} = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s_a + 2s_b)$$

$$\sigma^*_{2s} = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s_a - 2s_b)$$



Hình II.41. Sự tổ hợp hai AO : $2s_a$ và $2s_b$.

Tổ hợp các AO : $2p_{z_a} - 2p_{z_b}$

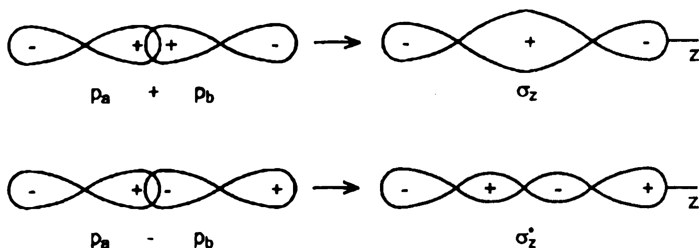
Vì chọn trục z là trục phân tử nên các MO được hình thành cũng có đối xứng trục thuộc loại σ :

$$\sigma_{2p_z} = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{z(a)} + 2p_{z(b)})$$

$$\sigma^*_{2p_z} = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{z(a)} - 2p_{z(b)})$$

(Khi vẽ sơ đồ xen phủ cần chú ý đến dấu của các AO và qui ước về chiều của trục tọa độ).

Tổ hợp các AO : $2p_{x(a)} - 2p_{x(b)}$



Hình II.4.42. Sự tổ hợp hai AO : $2p_{z(a)}$ và $2p_{z(b)}$.

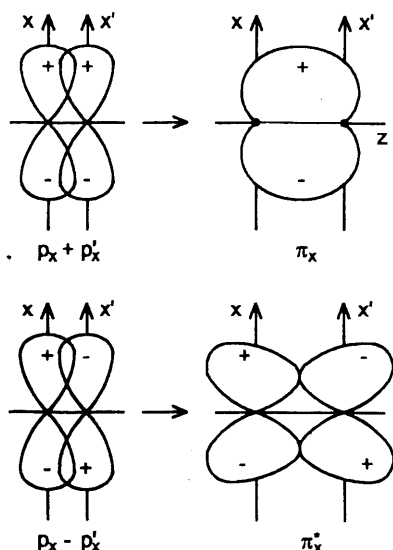
Theo qui ước nói trên, trục z là trục phân tử. Các orbital p_x có trục vuông góc với trục z, vì vậy sự tổ hợp hai AO : $p_{x(a)} - p_{x(b)}$ sẽ cho các MO thuộc loại π. Những hàm sóng chuẩn hóa thu được từ sự tổ hợp các orbital trên sẽ là :

$$\pi_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_{x(a)} + p_{x(b)})$$

$$\pi^*_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_{x(a)} - p_{x(b)})$$

Tổ hợp các AO : $2p_{y(a)} - 2p_{y(b)}$

Một cách tương tự ta cũng có :



Hình II. 43. Sự tổ hợp các orbital $p_{x(a)}$ và $p_{x(b)}$.

$$\pi_y = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_{y(a)} + p_{y(b)})$$

$$\pi^*_y = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_{y(a)} - p_{y(b)})$$

Vì các MO : π_x và π_y, π^*_x và π^*_y từng đôi một chỉ khác nhau về hướng không gian nên từng đôi một chúng có cùng mức năng lượ ng.

II.3.3.2.2. Giản đồ năng lượng và cấu hình điện tử của các phân tử A_2 thuộc chu kì 2

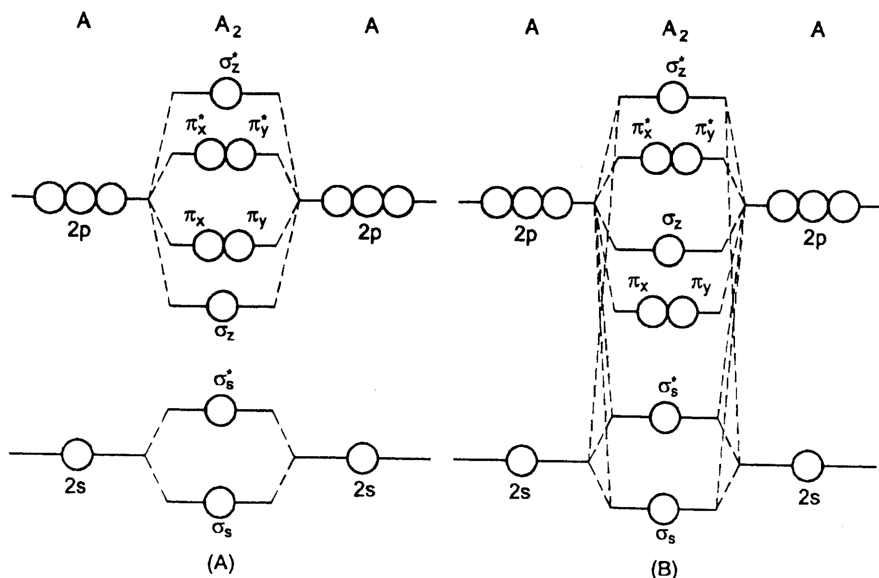
Như đã nói ở trên, các AO được sử dụng trong tổ hợp phải có năng lượng gần bằng nhau. Quang phổ nghiệm cho biết đối với flo, hiệu năng lượng 2p – 2s khá lớn (≈ 20 eV), vì vậy mặc dù các orbital p_z và s có tính đối xứng giống nhau đối với trục z nhưng ta chỉ tổ hợp các orbital p riêng với nhau và các orbital s riêng với nhau. Đối với F_2 cũng như O_2, phổ phân tử cho biết các mức năng lượng có thứ tự sau đây :

$\sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \sigma_z < \pi_x = \pi_y < \pi^*_x = \pi^*_y < \sigma^*_z$ (Giản đồ A)

Đối với Li, ứng với vạch đỏ quan sát được trên phổ phát xạ, do sự chuyển điện tử từ orbital 2p về orbital 2s, hiệu năng lượng hai mức này là 1,85 eV, nghĩa là tương đối nhỏ[1]. Vì vậy, một cách chính xác hơn, đối với tổ hợp $2s_a - 2s_b$ ta cần chú ý đến sự tham gia của các orbital $2p_{z(a)}$ và $2p_{z(b)}$ và ngược lại, đối với tổ hợp $2p_{z(a)} - 2p_{z(b)}$ ta cần chú ý đến sự tham gia của các orbital $2s_a$, $2s_b$ (với một trọng lượng thống kê nhỏ). Từ đó, đối với các phân tử : Li_2 , (Be_2), B_2, C_2, N_2 ta có giản đồ B (mức σ_z cao hơn các mức π_x, π_y).

1) Hiệu năng lượng $\Delta\varepsilon = \varepsilon(2p) - \varepsilon(2s)$ tính ra eV của các nguyên tố thuộc chu kì 2:

	Li	Be	B	C	N	O	F
Δε	1,85	2,73	3,75	4,18	10,9	15,6	20,8



Hình 11.44. Giản đồ năng lượng các MO

(A) Các phân tử F_2, O_2.

(B) Các phân tử Li_2 (Be_2), B_2, C_2, N_2.

(Như đã nói ở trên, đối với những nguyên tố thuộc chu kì 2, ta chỉ xét các tổ hợp của các orbital hóa trị).

Dưới đây ta xét các phân tử A_2 thuộc chu kì 2. Sự phân bố các điện tử trên các MO cũng tuân theo nguyên lí vững bền, nguyên lí Pauli và quy tắc Hund. Vì các MO (ghi trên giản đồ) được hình thành do sự tổ hợp các AO hóa trị nên với các giản đồ trên, ta chỉ xét các điện tử hóa trị của các nguyên tử.

Li_2. Cấu hình điện tử Li_2 : $\sigma_{2\sigma}^2$

Bậc liên kết : $N = \dfrac{2-0}{2} = 1$

Công thức biểu diễn : Li – Li

Độ dài liên kết : l = 2,67Å

Năng lượng liên kết : E = 105 kJ/mol

Be_2? ứng với cấu hình $\sigma^2_{2\sigma}\sigma^{*2}_{2\sigma}$

Số liên kết : $N = \dfrac{2-2}{2} = 0$

Như vậy phân tử Be_2 không tồn tại.

B_2. Cấu hình điện tử B_2 : $\sigma^2_{2s}\sigma^{*2}_{2s}\pi^1_x\pi^1_y$

$N = \dfrac{4-2}{2} = 1$

l = 1,59Å ; E = 287 kJ/mol.

Phân tử có hai điện tử độc thân.

$S = \dfrac{1}{2} + \dfrac{1}{2} = 1 \neq 0$, thực tế phân tử thuận từ.

(Theo sơ đồ A thì B_2 có cấu hình $\sigma^2_{2s}\sigma^{*2}_{2s}\sigma^2_z$ các điện tử đều ghép đôi ; phân tử phải nghịch tử, điều này trái với thực tế).

C_2. $\sigma^2_{2s}\sigma^{*2}_{2s}\pi^2_x\pi^2_y$; $N = \dfrac{6-2}{2} = 2$

l = 1,31Å ; E = 628 kJ/mol.

N_2. $\sigma^2_{2s}\sigma^{*2}_{2s}\pi^2_x\pi^2_y\sigma^2_z$; $N = \dfrac{8-2}{2} = 3$

ứng với công thức $N \equiv N$

Ta dễ dàng thấy rằng đó là bậc liên kết cao nhất có thể có

l = 1,1Å ; E = 942 kJ/mol.

Ứng với bậc liên kết lớn, phân tử có độ dài liên kết nhỏ, năng lượng liên kết lớn. Phân tử nitơ rất bền, vì vậy ít hoạt động hóa học.

O_2. Bắt đầu từ O_2, thứ tự các mức năng lượng được trình bày trên giản đồ A. Theo qui tắc Hund, hai điện tử cuối cùng được phân bố riêng rẽ trên hai MO: π^*_x và π^*_y.

Vì vậy ta có : O_2 : $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*1} \pi_y^{*1}$.

Phân tử có hai điện tử độc thân có spin song song :

$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \neq 0$. Trên thực tế O_2 có tính thuận từ. Việc giải thích được tính thuận từ của ôxi là một thành công của thuyết MO.

$N = \frac{8-4}{2} = 2$, công thức biểu diễn O = O.

Ta thấy hai điện tử ứng với một vạch liên kết kinh điển không nhất thiết phải là cặp điện tử có spin đối song (để phản ánh tính thuận từ của ôxi người ta còn sử dụng công thức : $\cdot\overline{\underline{O}} - \overline{\underline{O}}\cdot$)

O_2 có độ dài liên kết l = 1,21 Å và năng lượng liên kết E = 494 kJ/mol.

F_2. $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*2}$;

$$N = \frac{8-6}{2} = 1$$

công thức biểu diễn : F – F

l = 1,42Å ; E = 155 kJ/mol.

Ne_2? Ứng với cấu hình điện tử : $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_z^2 \pi_{xy}^4 \pi_{xy}^{*4} \sigma_z^{*2}$

Số liên kết sẽ là : $N = \frac{8-8}{2} = 0$

Điều đó có nghĩa là phân tử Ne_2 không tồn tại, tác dụng phản liên kết của các điện tử phản liên kết làm triệt tiêu tác dụng liên kết của các điện tử liên kết. Cũng như tất cả các khí trơ khác, nêon tồn tại ở trạng thái nguyên tử.

II.3.3.3. Một số phân tử A_2 thuộc chu kì khác

Nhìn chung, các giản đồ A và B trên cũng có thể được sử dụng để xét cấu hình điện tử của các phân tử A_2 thuộc các chu kì khác.

Giống như trường hợp Li_2, các phân tử (kiềm) Na_2, K_2, Rb_2, Cs_2 ở trạng thái cơ bản đều có cấu hình δ^2_{ns} ứng với một liên kết σ.

Giống như trường hợp F_2, các phân tử halôgien Cl_2, Br_2, I_2 ở trạng thái cơ bản cũng có cấu hình $\sigma^2_{ns}\sigma^{*2}_{ns}\sigma^2_z\pi^4_{xy}\pi^{*4}_{xy}$ ứng với một liên kết σ.

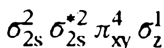
Tuy nhiên, khi xét các nguyên tố từ trên xuống dưới (trong cùng một cột), vì hiệu ứng chắn của các điện tử bên trong đối với các điện tử liên kết tăng nên năng lượng liên kết giảm và độ dài liên kết tăng.

II.3.3.4. Các phân tử hai nguyên tử dị hạch AB

II.3.3.4.1. A, B là các nguyên tố thuộc chu kì 2

Hình II.45 là giản đồ năng lượng MO của các phân tử AB, trong đó A và B là các nguyên tố thuộc chu kì 2 với giả thiết B âm điện hơn A (các phân lớp 2s, 2p có mức năng lượng thấp hơn).

BO, CN, CO⁺ : Các phân tử này đều có 9 điện tử hóa trị, ở trạng thái cơ bản chúng đều có cấu hình điện tử :

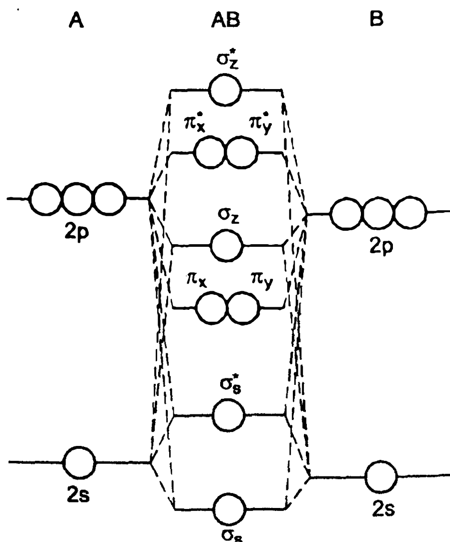


$$\sigma^2_{2s}\sigma^{*2}_{2s}\pi^4_{xy}\sigma^1_z$$

với $N = \dfrac{7-2}{2} = 2{,}5$

Vì spin $S = 1/2 \neq 0$ nên các phân tử trên đều thuận từ.

Theo thứ tự trên, các phân tử này có độ dài liên kết bằng 1,20Å; 1,17Å; 1,115Å và



Hình II.45. Phân tử AB (B có độ âm điện lớn hơn A).

có năng lượng liên kết bằng 185 kcal/mol (đối với BO), 188 kcal/mol (đối với CN).

CO, NO^+, CN^-. Giống như phân tử N_2, các phân tử này có 10 điện tử hóa trị và có cấu hình $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{xy}^4 \sigma_z^2$ ứng với bậc liên kết N = 3. Vì có số điện tử giống nhau nên N_2 và CO có nhiều tính chất giống nhau :

$$E(N_2) = 255 \text{ kcal/mol}$$

$$E(CO) = 255{,}8 \text{ kcal/mol}$$

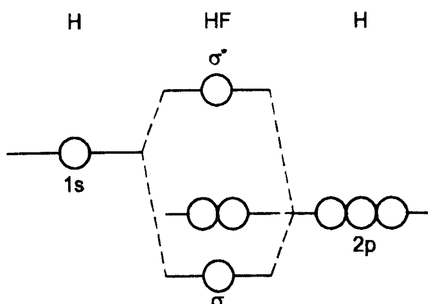
NO. Với 11 điện tử hóa trị, NO có cấu hình :

$$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{xy}^4 \sigma_z^2 \pi^{*1}$$

với N = 2,5 ; l = 1,15 Å, E = 162 kcal/mol.

II.3.3.4.2. A và B có hiệu độ âm điện lớn

Xét phân tử HF. Vì F có độ âm điện rất lớn so với H nên có mức 2p thấp hơn mức 1s của H. Do đó, một cách gần đúng ta có thể coi orbital 1s của H chỉ xen phủ với một trong ba orbital 2p của F tạo thành hai MO : σ và σ* (H.II.46).



Hình II.46. Phân tử HF.

II.3.3.5. Liên kết cho nhận theo thuyết MO

Ta đã biết, sự tổ hợp hai orbital : φ_A, φ_B của hai nguyên tử A và B cho hai MO : liên kết và phản liên kết.

Nếu lúc đầu mỗi AO có một điện tử thì khi hình thành phân tử, hai điện tử này sẽ chiếm cứ MO liên kết và theo định nghĩa ta có một liên kết cộng hóa trị.

Ngược lại, nếu lúc đầu trên orbital của A chẳng hạn có cả cặp điện tử (cặp điện tử tự do) và trên orbital của B không có điện tử (orbital tự do) thì khi hình thành liên kết, cả hai điện tử của A sẽ chiếm cứ MO liên kết. Khi đó ta có liên kết cho nhận. Nguyên tử A là phần tử cho và nguyên tử B là phần tử nhận. Như vậy, *liên kết cho nhận được hình thành bởi cặp điện tử tự do của nguyên tử cho và orbital tự do của nguyên tử nhận.*

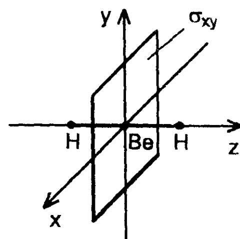
II.3.4. PHÂN TỬ NHIỀU NGUYÊN TỬ. CÁC MÔ HÌNH VỀ LIÊN KẾT

II.3.4.1. Phân tử BeH_2

Dưới đây ta xét phân tử BeH_2, một ví dụ về cách khảo sát phân tử nhiều nguyên tử bằng phương pháp MO.

1. Các MO

Phân tử thẳng BeH_2 có mặt phẳng đối xứng σ_{xy}. Đối với mặt phẳng đó, mật độ xác suất có mặt của điện tử được phân bố một cách đối xứng và do đó $\psi^2(x,y,z)$ phải là đối xứng :



Hình II.47. Phân tử BeH_2 và mặt đối xứng.

$$\psi^2(x,y,-z) = \psi^2(x,y,z)$$

Từ đó :

$$\psi(x,y,-z) = \pm\psi(x,y,z)$$

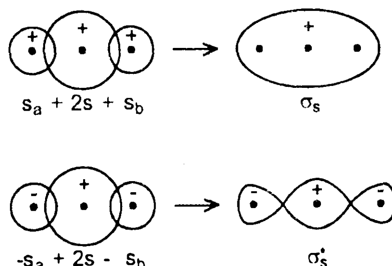
Điều đó có nghĩa là đối với mặt đối xứng trên, hàm sóng phải là đối xứng hay phản xứng. [1)]

1) Trong trường hợp chung, các MO phải phản ánh tính đối xứng của phân tử. Đối với những yếu tố đối xứng của phân tử, chúng phải đối xứng hay phản xứng.

Khi thành lập các MO, cần phải chú ý đến đặc điểm đó. Nguyên tử trung tâm Be có các AO hóa trị : 2s, $2p_z$, $2p_x$, $2p_y$. Nguyên tử H_a, H_b có orbital hóa trị $1s_a$, $1s_b$.

(Vì không sợ lẫn nên $2p_z$, $2p_y$, $2p_x$, $1s_a$, $1s_b$ viết tắt là p_z, p_y, p_x và s_a, s_b).

Vì orbital 2s của Be có tính đối xứng (đối với mặt đối xứng σ_{xy}) nên theo nguyên tắc trên, nó chỉ có thể được tổ hợp với tổ hợp đối xứng : $(s_a + s_b)$ hoặc $(-s_a - s_b)$ của hai orbital 1s của hai nguyên tử H_a, H_b và cho MO liên kết hay MO phản liên kết tùy theo sự xen phủ là dương hay âm (H.II.48).



Hình II.48. Sự hình thành các MO : σ_s và σ^*_s.

$$\sigma_s = c_1 2s + c_2(s_a + s_b)$$

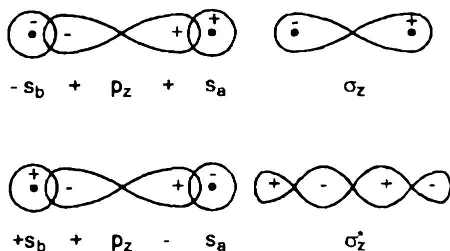
$$\sigma^*_s = c_3 2s - c_4(s_a + s_b)$$

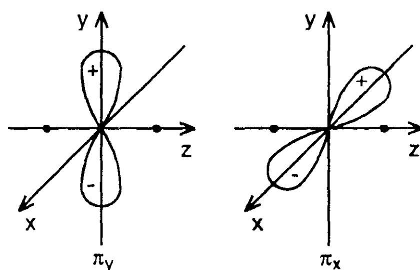
Orbital $2p_z$ của Be có tính phản xứng (đối với mặt đối xứng σ_{xy}), chỉ có thể tổ hợp với tổ hợp phản xứng của hai orbital $1s_a$, $1s_b$ cho MO liên kết σ_z hay MO phản liên kết σ_z^* tùy theo S > O hay S < O (H.II.49).

$$\sigma_z = c_5 p + c_6(s_a - s_b)$$

$$\sigma_z^* = c_7 p + c_8(s_b - s_a)$$

Các orbital p_x, p_y của Be có trục vuông góc với trục phân tử nên không xen phủ với các orbital 1s của H_a, H_b và cho những orbital π_x, π_y không liên kết (H.II.50).





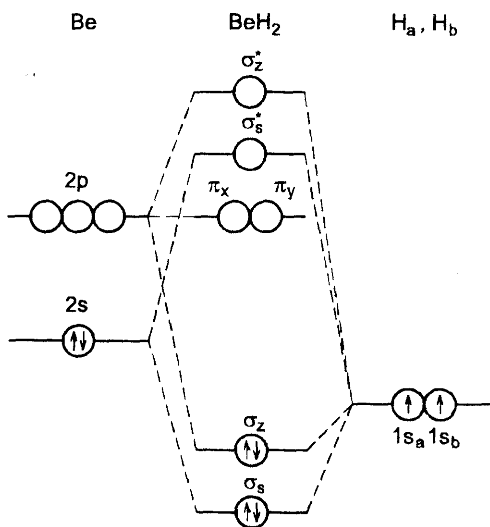
Hình II.49. Sự hình thành các MO : σ_z và δ_z^*.

Hình II.50. Các MO không liên kết π_x, π_y.

2. *Giản đồ năng lượng các MO và cấu hình điện tử của BeH_2*

Giản đồ năng lượng các MO của phân tử BeH_2 được trình bày trong hình II.51. Ở trạng thái cơ bản, hai điện tử hóa trị của Be và hai điện tử hóa trị của hai nguyên tử hiđro phân bố trên hai MO liên kết : σ_s và σ_z^* ứng với cấu hình : $\sigma_s^2\sigma_z^2$. Với số liên kết :

N = 2.



Hình II.51. Giản đồ năng lượng MO phân tử BeH_2.

II.3.4.2. Các MO đẳng giá trong phân tử nhiều nguyên tử

Qua các ví dụ được xét ở trên ta thấy rõ, các MO không định cư giữa hai nguyên tử xác định mà giải tỏa ra toàn phân tử. Như vậy, theo thuyết MO, về nguyên tắc khái niệm liên kết kinh điển hoàn toàn mất hết ý nghĩa.

Tuy nhiên đối với nhiều phân tử, các điện tử hóa trị lại có xác suất nhiều ở miền giữa hai nguyên tử xác định ứng với miền khu trú của các cặp điện tử liên kết kinh điển. Ngoài ra như ta đã biết, nhiều tính chất của phân tử như năng lượng nguyên tử hóa chẳng hạn lại có thể tính từ các hợp phần liên kết. Theo thuyết MO, năng lượng điện tử của các phân tử như BeH_2 được coi là bằng tổng năng lượng của các điện tử trên các MO, còn theo bức tranh kinh điển lại tồn tại hai năng lượng liên kết giống nhau.

Để mô tả một cách định tính về phân tử, bằng một phương pháp biến đổi toán học thích hợp người ta có thể biểu diễn các MO không định cư bằng những MO tương đương có tính định cư giữa hai hay một số nguyên tử nhất định.

Để cụ thể hóa, ta xét trường hợp phân tử BeH_2.

Như ta đã biết, hai MO liên kết có điện tử của BeH_2 có dạng

$$\sigma_s = c_1\,2s + c_2(s_a + s_b)$$

$$\sigma_z = c_5 2p + c_6(s_a - s_b)$$

Một cách đơn giản, nếu thừa nhận $c_1 = c_5$, $c_2 = c_6$ và thành lập tổ hợp cộng, trừ của hai MO không định cư trên, ta sẽ được hai MO tương đương σ_1 và σ_2 :

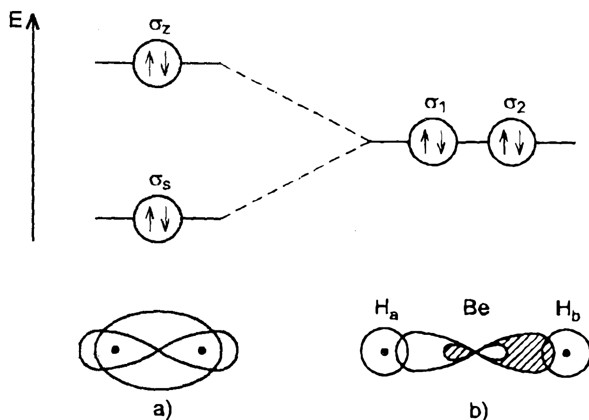
$$\sigma_1 = \sigma_s + \sigma_z = c_1(2s + 2p_z) + 2c_2 s_a$$

$$\sigma_2 = \sigma_s - \sigma_z = c_1(2s - 2p_z) + 2c_2 s_b$$

Ta thấy σ_1 thu được chỉ chứa orbital 1s của nguyên tử H_a và σ_2 chỉ chứa orbital 1s của nguyên tử H_b nên các MO này là

tổ hợp tuyến tính các AO chỉ của hai nguyên tử. Như vậy chúng là những MO định cư và mỗi MO ứng với một liên kết Be–H_a, Be–H_b xác định.

σ_1 và σ_2 là những MO suy biến có cùng mức năng lượng. Năng lượng cũng như hình dạng các MO định cư và không định cư được diễn tả như hình II.52. Từ các biểu thức giải tích của σ_1 và σ_2 ở trên ta thấy trong các MO định cư này không phải chỉ có một mà là hai AO của Be ($2s \pm 2p_z$) tham gia vào tổ hợp. Như chúng ta đã biết, các AO thu được từ sự tổ hợp hai orbital s và p của cùng một nguyên tử chính là các orbital lai hóa sp.



Hình II.52. MO không định cư (a)
MO định cư (b)

Khái niệm lai hóa đã được Pauling đưa ra trong khuôn khổ của thuyết VB. Ở đây, ta thấy orbital lai hóa, tổ hợp tuyến tính các AO của một nguyên tử xuất hiện trong phép biến đổi các MO.

Trong sự biến đổi các MO của BeH_2 ta đã xuất phát từ việc thừa nhận các hệ số của các MO không định cư đều bằng nhau. Sự thừa nhận chỉ có tính gần đúng. Vì vậy, các MO thu được thực ra cũng không phải hoàn toàn định cư. Tuy nhiên, với tính chất gần đúng trên, quan niệm về các MO định cư tỏ ra rất có giá trị trong việc khảo sát định tính và định lượng nhiều phân tử.

Đối với đa số các phân tử, bằng phép biến đổi toán học thích hợp, các MO không định cư đa tâm có thể chuyển về dạng MO định cư hai tâm, mỗi MO hai tâm thu được đó có một trạng thái liên kết và một trạng thái phản liên kết. Vì mỗi MO liên kết có thể nhận 2 điện tử nên người ta có thể nói đến liên kết hai điện tử giữa các nguyên tử. Như vậy :

Orbital phân tử hai tâm định cư mô tả liên kết cặp điện tử của lí thuyết liên kết kinh điển.

Các orbital không định cư cho phép giải thích các quá trình kích thích quang phổ và các quá trình ion hóa của phân tử nhiều nguyên tử

Các orbital định cư cho phép biện luận về những tính chất của liên kết cặp điện tử như năng lượng liên kết, mômen liên kết và độ dài liên kết.

II.3.4.3. Các mô hình khác nhau về liên kết

1. Mô hình liên kết hai tâm

Ta đã biết, MO hai tâm định cư mô tả liên kết cặp điện tử của lí thuyết liên kết kinh điển.

Đối với phân tử hai nguyên tử, các MO luôn là MO hai tâm, vì vậy các phân tử này có thể mô tả được bằng các liên kết định cư.

Đối với các phân tử nhiều nguyên tử, trong đa số trường hợp, các MO không định cư có thể diễn tả bằng các MO định cư hai tâm chứa các AO lai hóa hay không lai hóa của từng cặp hai nguyên tử.

Các MO hai tâm của BeH_2 được thành lập từ sự tổ hợp các orbital lai hóa sp với orbital 1s của H.

Các MO hai tâm của BF_3 được thành lập từ sự tổ hợp các orbital lai hóa sp^2 của B với các orbital p của F.

Các MO hai tâm của CH_4 được thành lập từ sự tổ hợp các orbital lai hóa sp^3 của C với các orbital 1s của H.

Trong phân tử êtylen, các MO – σ (ứng với các liên kết σ) được hình thành từ sự tổ hợp các orbital lai hóa sp^2 của C với các orbital 1s của H và với orbital lai hóa sp^2 của nguyên tử C khác, MO – π hai tâm (ứng với liên kết π) được hình thành từ sự tổ hợp hai orbital p không lai hóa của hai nguyên tử C.

2. Mô hình liên kết ba tâm

Mô hình liên kết ba tâm được Longuet – Higgins đưa ra năm 1949. Ở đây các MO được hình thành từ sự tổ hợp các AO thuộc 3 nguyên tử xác định trong phân tử. Mô hình này thích hợp cho việc giải thích quan hệ liên kết trong những phân tử thiếu điện tử (ví dụ B_2H_6) hoặc thừa điện tử (ví dụ XeF_2) mà lí thuyết kinh điển không giải thích được.

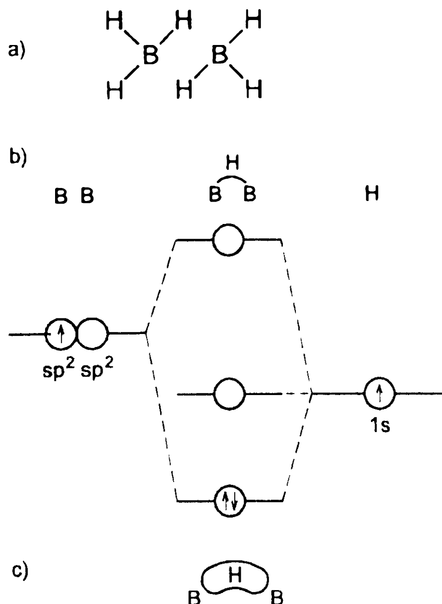
Với quan điểm về liên kết định cư 2 tâm, lí thuyết kinh điển hoàn toàn không giải thích được sự liên kết giữa hai nửa phân tử điboran.

Ở đây, sự tổ hợp hai orbital lai hóa sp^2 của hai nguyên tử B với orbital 1s của H cho ba MO ba tâm. Hai điện tử (của H và B) chiếm cứ MO có năng lượng thấp nhất tạo nên liên kết 3 tâm 2 điện tử.

(Trong phân tử XeF_2, 4 điện tử chiếm 2 MO tạo nên liên kết 3 tâm 4 điện tử).

3. Mô hình liên kết nhiều tâm

Với quan niệm về liên kết định cư hai tâm, lí thuyết kinh điển hoàn toàn bất lực trong việc giải thích các quan hệ liên kết trong các phân tử có hệ liên kết liên hợp mà thí dụ điển hình là phân tử benzen.



Hình II.53. MO ba tâm của diboran
a. Công thức kinh điển.
b. Giản đồ năng lượng MO.
c. Hình dạng MO ba tâm.

Trên cơ sở của thuyết MO, các liên kết σ có thể được mô tả bằng các MO định cư 2 tâm. Mỗi nguyên tử C còn một orbital p có điện tử. Sự tổ hợp đồng thời cả 6 orbital đó cho 3 MO liên kết và 3 MO phản liên kết 6 tâm. Sáu điện tử còn lại chiếm cứ 3 MO liên kết tạo thành hệ liên kết π thống nhất 6 tâm.

II.3.5. PHƯƠNG PHÁP MO – HUCKEL VÀ HỆ ĐIỆN TỬ π KHÔNG ĐỊNH CƯ

II.3.5.1. Phương pháp gần đúng Huckel

Trên cơ sở của phương pháp MO – LCAO, các MO nhiều tâm không định cư phải được thành lập từ sự tổ hợp tuyến tính

các orbital của nhiều nguyên tử. Thí dụ đối với trường hợp benzen, các MO của hệ điện tử π được thành lập từ sự tổ hợp của 6 orbital p có trục thẳng góc với mặt phẳng phân tử. Sự tổ hợp 6 AO (kí hiệu là p_r với r = 1,2 ... 6) này sẽ cho 6 MO : $\psi_i(\pi)$ với i = 1,2 ... 6.

$$\psi_i = c_{i1}p_1 + c_{i2}p_2 + c_{i3}p_3 + c_{i4}p_4 + c_{i5}p_5 + c_{i6}p_6$$

Việc xác định các hệ số c_{ir} và các mức năng lượng E_i được thực hiện trên cơ sở phép tính biến phân đã được nói ở trên. Để đơn giản hóa các phép tính, Huckel (Huychken) đưa ra một số các qui tắc gần đúng, bỏ qua những tương tác yếu giữa các điện tử trong phân tử. Các qui tắc gần đúng đó được gọi là các *qui tắc gần đúng Huckel* và phương pháp xác định các MO – π không định cư dựa trên các qui tắc đó được gọi là *phương pháp MO – Huckel.*

Các qui tắc gần đúng Huckel

1. Tất cả các tích phân xen phủ đều có thể coi bằng không

$$S_{rs} = \int \varphi_r \varphi_s d\tau = 0$$

2. Tất cả các tích phân Coulomb đều có thể được thừa nhận là bằng nhau.

$$H_{rr} = \int \varphi_r \hat{H} \varphi_r d\tau = \alpha$$

3. Các tích phân trao đổi đều có thể coi là bằng nhau đối với các nguyên tử r và s đứng cạnh nhau, bằng không đối với các nguyên tử r và s không đứng kề nhau.

$$H_{rs} = \int \varphi_r \hat{H} \varphi_s d\tau = \begin{cases} = \beta \text{ (r và s kề nhau)} \\ = 0 \text{ (r và s không kề nhau)} \end{cases}$$

Chỉ với một số qui tắc gần đúng trên, phương pháp Huckel tỏ ra rất hiệu quả trong việc khảo sát các hệ thơm nói riêng cũng như các hệ liên hợp nói chung và được áp dụng một cách rộng rãi trong nhiều lĩnh vực nghiên cứu, đặc biệt trong sinh vật học phân tử.

Từ những kết quả nghiên cứu về hệ điện tử π bằng phương pháp Huckel, người ta đã thiết lập một số khái niệm mới rất có ý nghĩa trong hóa học hiện đại như điện tích π hay mật độ điện tử π, bậc liên kết π, chỉ số hóa trị tự do và với các khái niệm đó, đối với mỗi phân tử người ta thành lập một giản đồ được gọi là giản đồ điện tử π của phân tử. Với giản đồ này, người ta có thể giải thích và tiên đoán được nhiều tính chất và khả năng phản ứng của phân tử.

Để làm ví dụ ta xét hệ điện tử π không định cư trong *gốc allyl*. Tương tự như trường hợp benzen, gốc allyl có thể diễn tả bằng hai công thức kinh điển hoàn toàn tương đương :



Điều đó cho thấy sự ghép đôi các điện tử π thành các liên kết định cư chỉ có tính chất hình thức, không phản ánh được trạng thái thực của phân tử. Ta cần xét trạng thái chung của các điện tử đó. Ở đây, các liên kết σ được coi là các liên kết định cư, không cần xét. Mỗi nguyên tử C còn một điện tử trên orbital p có trục thẳng góc với mặt phẳng phân tử, sự tổ hợp 3 orbital này cho ba MO π :

$$\psi_i = c_{i1}p_1 + c_{i2}p_2 + c_{i3}p_3 \quad (i = 1,2,3)$$

Ta cần xác định các hệ số c_{ir} và các mức năng lượng E_i.

Như đã biết, từ phép tính biến phân ta có hệ phương trình thế kỉ :

$$(H_{11} - ES_{11})c_1 + (H_{12} - ES_{12})c_2 + (H_{13} - ES_{13})c_3 = 0$$

$$(H_{21} - ES_{21})c_1 + (H_{22} - ES_{22})c_2 + (H_{23} - ES_{23})c_3 = 0$$

$$(H_{31} - ES_{31})c_1 + (H_{32} - ES_{32})c_2 + (H_{33} - ES_{33})c_3 = 0$$

Trong hệ phương trình trên, các tích phân chuẩn hóa bằng 1.

$$S_{11} = S_{22} = S_{33} = 1$$

Ngoài ra, theo các qui tắc Huckel ta có :

$$H_{13} = H_{31} = 0 ;$$
$$H_{11} = H_{22} = H_{33} = \alpha ;$$
$$H_{12} = H_{21} = H_{23} = H_{32} = \beta ;$$
$$S_{12} = S_{21} = S_{23} = S_{32} = S_{13} = S_{31} = 0$$

Từ đó, hệ phương trình trên trở nên đơn giản hơn :

$$\begin{aligned}
(\alpha - E)c_1 + \beta c_2 &= 0 \\
\beta c_1 + (\alpha - E)c_2 + \beta c_3 &= 0 \\
\beta c_2 + (\alpha - E)c_3 &= 0
\end{aligned}$$

Chia cả 3 phương trình cho β và đặt : $\dfrac{\alpha - E}{\beta} = x$ (1)

ta sẽ có :

$$\begin{aligned}
xc_1 + c_2 &= 0 \\
c_1 + xc_2 + c_3 &= 0 \qquad (2) \\
c_2 + xc_3 &= 0
\end{aligned}$$

Ta đã biết, hệ phương trình này có các nghiệm khác không khi định thức thành lập từ các hệ số (của các ẩn số) bằng không, nghĩa là :

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} - 1\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & x \end{vmatrix}$$

$$= x(x^2 - 1) - x = x^3 - 2x = x(x^2 - 2) = 0.$$

Ta suy ra các trị của x :

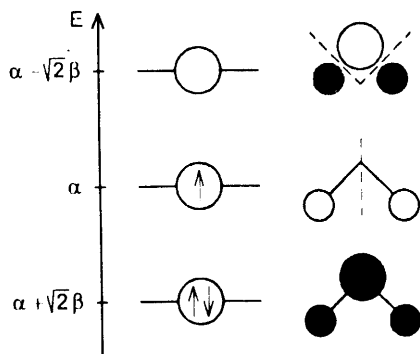
$$x = 0 ; x = -\sqrt{2} ; x = \sqrt{2} ;$$

Thay các trị của x vào (1) ta được các biểu thức tính năng lượng ứng với ba MO π :

$$E_1 = \alpha ;$$
$$E_2 = \alpha + \sqrt{2}\beta ;$$
$$E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta.$$

Biểu thức thứ nhất không chứa tích phân trao đổi β, năng lượng của điện tử trên MO tương ứng thực tế cũng là năng lượng của điện tử khi còn ở trong nguyên tử cô lập. Ta đã biết, MO này được gọi là MO không liên kết (π_0).

Vì α cũng như β đều âm và $|\alpha| >> |\beta|$ nên mức E_2 là mức thấp nhất ứng với MO liên kết (π) và mức E_3 là mức cao nhất ứng với MO phản liên kết (π^*).



Hình II.54. Giản đồ năng lượng các MO π trong $.C_3H_5$

(Vòng tròn biểu diễn các obital p, vòng đen : phần dương ở phía trên, vòng trắng : phần dương ở phía dưới mặt giấy).

Giản đồ các mức năng lượng được biểu diễn trong hình II.54. Ở trạng thái cơ bản ta có cấu hình điện tử $\pi^2\pi_0^1$

Tiếp theo ta xác định các hệ số c_{ir}.

Từ điều kiện chuẩn hóa hàm sóng :

$$\int \psi^2 dv = \int (c_1p_1 + c_2p_2 + c_3p_3)^2 dv = 1$$

hay :

$$c_1^2\int p_1^2 dv + c_2^2\int p_1^2 dv + c_3^2\int p_1^2 dv +$$

$$+ 2c_1c_2\int p_1p_2 dv + 2c_2c_3\int p_2p_3 dv + 2c_1c_3\int p_1p_3 dv = 1$$

Vì các AO p đã chuẩn hóa và các tích phân xen phủ bằng không nên ta có :

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1 \qquad (3)$$

(Trong trường hợp chung $\psi = c_1p_1 + c_2p_2 + ... + c_np_n$ ta luôn luôn có : $c_1^2 + c_2^2 + ... + c_n^2 = 1$)

MO không liên kết : thay $x = 0$ vào hệ phương trình (2) ta được : $c_2 = 0$ và $c_3 = -c_1$; kết hợp với (3) ta có :

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad c_3 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

Tóm lại ta được :

$$\psi'_1 = \pi_o = \frac{1}{\sqrt{2}} p_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} p_3 \; ; \; E_o = \alpha$$

MO liên kết : Thay $x = -\sqrt{2}$ vào (2) và kết hợp với (3) ta có : $c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ và $c_1 = c_3 = \frac{1}{2}$;

Từ đó :

$$\psi'_2 = \pi = \frac{1}{2} p_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} p_2 + \frac{1}{2} p_3 \; ; \; E_\pi = \alpha + \sqrt{2}\beta$$

MO phản liên kết : Một cách tương tự ta có :

$$\psi'_3 = \pi^* = \frac{1}{2} p_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} p_2 + \frac{1}{2} p_3 \; ; \; E_{\pi^*} = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

Một cách tương tự ta có thể xác định các MO π cũng như các mức năng lượng E_i tương ứng cho các hệ điện tử π không định cư khác. Bậc của phương trình đại số bằng số các orbital nguyên tử tham gia tổ hợp, vì vậy đối với những phân tử nhiều nguyên tử, việc xác định x đòi hỏi phải giải phương trình đại số cấp cao. Tuy nhiên, việc tính toán sẽ đơn giản hơn nếu ta chú ý đến tính đối xứng của phân tử.

II.3.5.2. Giản đồ điện tử π của phân tử

Như đã nói ở trên, từ các kết quả xác định các MO π không định cư bằng phương pháp Huckel, người ta đã thiết lập một số khái niệm mới có nhiều ý nghĩa trong hóa học hiện đại như mật độ điện tử π hay điện tích π, bậc liên kết π, chỉ số hóa trị tự do và với các khái niệm đó, đối với mỗi phân tử người ta thành lập một giản đồ được gọi là giản đồ điện tử π của phân tử. Giản đồ này được sử dụng để giải thích các tính

chất và tiên đoán khả năng phản ứng của các hợp chất có hệ điện tử π không định cư.

a. Mật độ điện tử π, điện tích π

Ta đã biết, trên cơ sở của phương pháp MO–LCAO, hàm sóng phân tử π thứ i có dạng :

$$\psi_i = \sum_r c_{ir}\varphi_r \text{ và } \sum_r c_{ir}^2 = 1$$

Xác suất khu trú của một điện tử trên MO i tại nguyên tử r hay (gọi tắt) mật độ điện tử tạo bởi điện tử đó tại nguyên tử r được xác định bởi bình phương của hệ số c_{ir}. Mật độ điện tử tổng cộng đối với nguyên tử r (kí hiệu là q_r) sẽ được tính theo hệ thức :

$$q_r = \sum_i n_i c_{ir}^2$$

trong đó n_i là số điện tử π, trên MO i

Thay cho khái niệm mật độ điện tử π người ta còn sử dụng (ít phổ biến) khái niệm điện tích π (kí hiệu là Q_r) với định nghĩa :

$$Q_r = Z_r - \sum_i n_i c_{ir}^2 = Z_r - q_r$$

trong đó Z_r là điện tích (dương) mà nguyên tử r sẽ có nếu các điện tử π được giả thiết là tách khỏi nguyên tử r.

Ví dụ đối với gốc allyl :

Đối với nguyên tử C thứ nhất :

$$q_1 = 2\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 1\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$$

Đối với nguyên tử C thứ ba :

$$q_3 = 2\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 1\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$$

Đối với nguyên tử C thứ hai : $q_2 = 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$

(Đối với cả ba nguyên tử C, Z_r đều bằng 1 nên $Q_1 = Q_2 = Q_3 = 0$).

b. Bậc liên kết π

Đối với liên kết π giữa hai nguyên tử r và s đứng cạnh nhau, bậc liên kết π được tính theo hệ thức :

$$p_{rs} = \sum_i n_i c_{ir} c_{is}$$

n = số điện tử trên orbital phân tử i

(Chú ý : đây chỉ là bậc liên kết đối với điện tử π, vì trong mỗi liên kết đôi còn một liên kết σ nên bậc liên kết giữa hai nguyên tử C sẽ là $P_{rs} = 1 + p_{rs}$).

Ví dụ, đối với gốc allyl :

$$p_{12} = 2\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}\right) + 1\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 0\right) = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0{,}707$$

$$p_{23} = 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{2}\right) + 1.0\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0{,}707$$

c. Chỉ số hóa trị tự do

Để đặc trưng cho "độ chưa bão hòa" của một nguyên tử r nào đó, người ta đưa ra khái niệm chỉ số hóa trị tự do F_r.

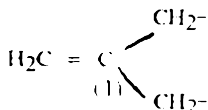
$$F_r = N_{max} - N_r$$

N_{max} là số liên kết cực đại có thể có đối với nguyên tử r.

Đối với nguyên tử C thì giá trị N_{max} tìm thấy là :

$$N_{max} = 3 + \sqrt{3} = 3 + 1{,}732 = 4{,}732$$ [1]

1) Trị số lí thuyết này thu được từ việc xác định số liên kết N của nguyên tử C (1) trong gốc trimêtylen mêtan :



Ngoài 3 liên kết σ thì $\sqrt{3} = 1{,}732$ chính là số liên kết π lớn nhất mà nguyên tử C có thể tham gia.

Đối với gốc allyl, chỉ số hóa trị tự do F_1, F_2, F_3 của các nguyên tử C_1, C_2, C_3 sẽ là :

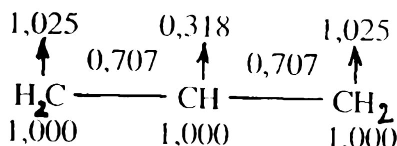
$$F_1 = F_3 = 1{,}732 - 0{,}707 = 1{,}025$$

$$F_2 = 1{,}732 - (2.0{,}707) = 0{,}318$$

Giản đồ điện tử π của phân tử

Để tiện cho việc biện luận, dự đoán tính chất của phân tử người ta thường biểu diễn các phân tử có hệ điện tử π bằng một giản đồ gọi là giản đồ điện tử π của phân tử. Đó là một sơ đồ biểu diễn khung của phân tử mà trên đó ghi các giá trị q_r (hay Q_r), p_{rs}, F_r.

Ví dụ đối với gốc allyl :



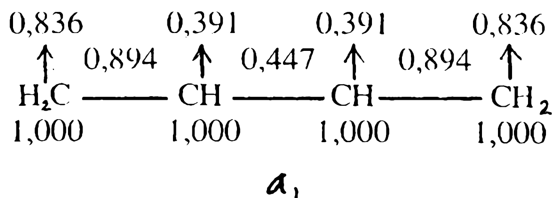
Hình II.55. Giản đồ phân tử π của gốc allyl.

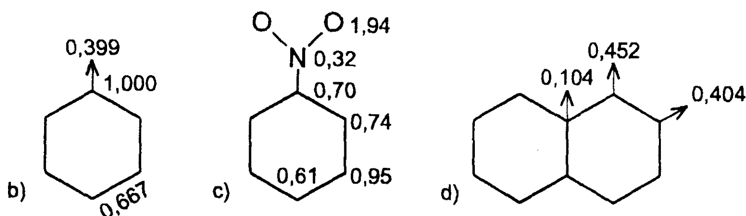
Giá trị của q_r được ghi tại vị trí của nguyên tử tương ứng r (nếu là Q_r thì có dấu + hoặc −). Giá trị p_{rs} ghi dọc theo trục liên kết giữa r và s. Giá trị F_r ghi ở cuối mũi tên xuất phát từ nguyên tử r.

Một số ví dụ khác trình bày trong hình II.56.

Phương pháp MO − Huckel như vậy đã cho phép mô tả định lượng các hệ điện tử π không định cư bằng giản đồ điện tử π của phân tử. Trong phân tử butađien, các nguyên tử C_1 và C_4 có chỉ số hóa trị tự do lớn nên khi brôm hóa chẳng hạn, các

nguyên tử Br sẽ kết hợp vào các nguyên tử cacbon đó. Một cách tương tự, khi brôm hóa naphtalen ta sẽ thu được α – brôm naphtalen. Trong phân tử $C_6H_5NO_2$: vì ở vị trí mêta, cacbon có mật độ điện tử π lớn nên khi tiếp tục nitrô hóa thì nhóm NO_2^+ sẽ vào vị trí này và cuối cùng ta có trinitrô benzen (sym).





Hình II.56. Giản đồ điện tử π của :

a. Butadien b. Benzen c. Nitrôbenzen d. Naphtalen

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Hãy cho biết luận điểm cơ bản của thuyết orbital phân tử (thuyết MO)

2. Sự tổ hợp tuyến tính các AO : s_a, s_b của hai nguyên tử H_a, H_b cho hai MO :

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_a + s_b)$$

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_a - s_b)$$

a. Hãy biểu diễn các hàm $s_a^2, s_b^2, \varphi_+^2$ trên cùng một đồ thị, các hàm s_a^2, s_b^2, ψ_-^2 trên cùng một đồ thị. Từ đó hãy so sánh sự phân bố mật độ xác suất có mặt của điện tử trong hai trường hợp và cho biết thế nào là xen phủ dương, xen phủ âm?

b. Hãy cho biết điều kiện đối với sự xen kẽ phủ dương, điều kiện đối với sự phủ âm.

3. Sự tổ hợp tuyến tính hai orbital nguyên tử

$$s_a\left(=\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r_a}\right)\ ;\ s_b\left(=\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r_b}\right)$$

của hai nguyên tử H_a, H_b cho hai MO

$$\psi_+ = c_+(s_a + s_b)\ ;\ \psi_- = c_-(s_a - s_b)$$

a. Hãy xác định c_+ và c_- từ điều kiện chuẩn hóa hàm sóng

b. Hãy xác định biểu thức tính năng lượng E+ và E− tương ứng.

c. Tại sao ψ_+ lại được gọi là MO liên kết

Tại sao ψ_- lại được gọi là MO phản liên kết.

4. a. Hãy vẽ sơ đồ xen phủ các AO : $1s_a$, $1s_b$ xuất phát từ hai nguyên tử H_a, H_b tạo thành các MO : σ_{1s}, σ_{1s}^*. Hãy cho biết tại sao các MO lại được kí hiệu σ_{1s}, σ_{1s}^*

b. Từ sơ đồ xen phủ hãy viết biểu thức toán học của các MO được hình thành (không cần phải tính các hệ số c_+, c_-)

c. Hãy vẽ giản đồ năng lượng MO thu được. Viết và trình bày trên giản đồ cấu hình điện tử của phân tử H_2.

d. Hãy viết cấu hình điện tử của các phân tử H_2^+, H_2, He_2^+, He_2. Tính số liên kết đối với mỗi phân tử và giải thích

tại sao không có sự tồn tại của phân tử He_2. Hãy so sánh một cách định tính độ bền của các phần tử trên.

5. a. Hãy vẽ giản đồ năng lượng các MO đối với các phân tử O_2, F_2, Ne_2.

b. Viết cấu hình điện tử, tính số liên kết đối với mỗi phân tử và cho biết trong các phân tử đó, phân tử nào không tồn tại, tại sao?

c. Hãy giải thích và cho biết từ tính của ôxi và của flo.

6. a. Hãy vẽ giản đồ năng lượng các MO đối với các phân tử NO và CO.

b. Hãy viết và trình bày trên giản đồ cấu hình điện tử của các phân tử đó.

c. Hãy tính số liên kết đối với mỗi phân tử và so sánh năng lượng liên kết trong hai phân tử trên.

d. Hãy cho biết từ tính của mỗi chất.

7. a. Hãy viết biểu thức toán học của các MO σ_s và σ_z đối với phân tử BeH_2 (không cần xác định các hệ số).

b. Hãy vẽ sơ đồ biểu diễn các MO đó.

c. Một cách gần đúng, hãy biến đổi hai MO đó thành các MO định cư hai tâm và vẽ sơ đồ biểu diễn các MO hai tâm.

8. Bằng các MO định cư hai tâm, hãy vẽ sơ đồ xen phủ các orbital và giải thích sự hình thành các liên kết trong các phân tử BeH_2, CH_4, BF_3.

II.4. LIÊN KẾT ION TRONG PHÂN TỬ

II.4.1. TÍNH ION CỦA LIÊN KẾT

II.4.1.1. Liên kết ion trong phân tử

Như chúng ta đã biết, loại giới hạn thứ hai của liên kết hóa học được gọi là *liên kết ion*.

Ở đây có sự tồn tại những ion dương và âm xuất hiện do sự chuyển điện tử từ nguyên tử có tính dương điện mạnh (năng lượng ion hóa nhỏ) sang nguyên tử có tính âm điện mạnh (ái lực điện tử lớn).

Tuy nhiên, chúng ta cần chú ý là *trên thực tế không tồn tại những phân tử ion lí tưởng*. Do bản chất sóng của điện tử, xác suất có mặt của điện tử hóa trị ở gần ion dương không hoàn toàn triệt tiêu mà luôn luôn có giá trị khác không. Trong trường hợp phân tử NaCl chẳng hạn, nếu có sự tách biệt hoàn toàn các điện tích (Na^+, Cl^-) thì ứng với khoảng cách giữa các ion d = 2,4Å, phân tử phải có mômen lưỡng cực $\mu \approx$ 12D. Tuy nhiên trên thực tế, mômen lưỡng cực của phân tử chỉ bằng 10D. Vì trên thực tế không tồn tại những phân tử ion lí tưởng nên khi nói đến phân tử ion chúng ta hiểu đó chỉ là cách nói gần đúng. Trong đa số các phân tử, quan hệ liên kết thực tế là sự tổ hợp của liên kết cộng hóa trị và liên kết ion lí tưởng.

Mặt khác, do đặc tính tĩnh điện chủ yếu của tương tác nên liên kết ion *không có tính định hướng* và do đó các phân tử ion có khuynh hướng tập hợp lại tạo thành mạng lưới tinh thể. Sự phân bố các ion một cách đều đặn trên các nút của mạng lưới tinh thể là thuận lợi nhất đối với tương tác tĩnh điện giữa các ion và do đó ở trạng thái tinh thể, đặc tính ion của liên kết đạt đến mức độ cực đại. Các phân tử ion riêng rẽ chỉ tồn tại ở nhiệt độ cao (ví dụ đối với NaCl, nhiệt độ đó là t > 1440°).

II.4.1.2. Sự phân cực hóa ion

Như đã nói ở trên, quan hệ liên kết trong đa số các phân tử thực tế vừa mang tính chất ion vừa mang tính chất cộng hóa trị.

Đối với trường hợp trạng thái liên kết gần với trạng thái liên kết cộng hóa trị, người ta có thể xuất phát từ một liên kết cộng hóa trị lí tưởng và giải thích sự hình thành liên kết cộng hóa trị có cực bằng *sự phân cực liên kết* do sự khác nhau về độ âm điện của hai nguyên tử liên kết. Đối với trường hợp trạng thái liên kết gần với trạng thái liên kết ion lí tưởng, người ta xuất phát từ một liên kết ion lí tưởng và giải thích sự hình thành liên kết thực tế trong phân tử bằng *sự phân cực hóa* (sự biến dạng) của các ion lí tưởng xuất hiện do tác dụng điện trường của các ion khác dấu.

Ta xét phân tử gồm hai ion với điện tích +e và −e cách nhau khoảng cách r. Khi chưa chú ý đến sự phân cực hóa tương hỗ của các ion thì mômen lưỡng cực của phân tử sẽ bằng μ = er. Do hiện tượng phân cực hóa tương hỗ của các ion mà mỗi ion xuất hiện một mômen lưỡng cực cảm ứng $\mu_{cư} = \alpha E$ ngược chiều với mômen μ trên ($\mu_1 = \alpha_1 E_2$, $\mu_2 = \alpha_2 E_1$) trong đó α là hệ số phân cực hóa của ion tương ứng và E là cường độ điện trường của ion bên cạnh (tại tâm mỗi ion, cường độ điện trường của ion kia bằng e/r^2).

Sự phân cực hóa (sự biến dạng) của mỗi ion càng lớn nếu lớp vỏ điện tử càng kém bền chặt nghĩa là hệ số phân cực hóa α càng lớn.

Mặt khác, tác dụng phân cực hóa (làm biến dạng ion khác) của một ion càng lớn nếu điện tích của nó càng lớn và bán kính của nó càng nhỏ.

Quá trình phân cực hóa tương hỗ như vậy là một quá trình hai mặt. Mỗi ion, một mặt có tác dụng làm biến dạng ion bên

cạnh nhưng một mặt nó lại bị ion bên cạnh làm biến dạng. Tuy nhiên, vì anion thường có kích thước lớn, điện tích nhỏ và có cấu hình điện tử giống khí trơ nên tác dụng phân cực hóa của nó lên cation thường không lớn và có thể bỏ qua. Do đó, trong trường hợp chung, có thể coi sự phân cực hóa có tính chất một chiều, nghĩa là chỉ xét tác dụng phân cực hóa của cation lên anion.

Với cách khảo sát trên, ta thấy sự phân cực hóa ion dẫn đến sự giảm mômen lưỡng cực của phân tử hay sự giảm mức độ phân chia điện tích và từ đó dẫn đến sự tăng tính chất cộng hóa trị của liên kết.

Ta dễ dàng thấy rằng trong một dãy hợp chất như HCl, HBr, HI hay LiCl, $BeCl_2$, BCl_3, CCl_4 tính ion của liên kết giảm dần. Cũng vì sự phân cực hóa ion tăng mạnh khi tăng điện tích của ion nên trong các hợp chất dạng $A^{2+}B^{2-}$, $A_2{}^{1+}B^{2-}$, $A^{3+}B_3{}^{1-}$, quan hệ liên kết thực tế có sự khác biệt lớn so với liên kết ion lí tưởng.

Với khái niệm phân cực hóa tương hỗ giữa các ion trong phân tử, người ta xác định được các tính chất của phân tử và liên kết như độ bền của liên kết, tính hòa tan, tính dẫn điện, nhiệt độ nóng chảy, mạng lưới tinh thể ...

II.4.1.3. Tính ion của liên kết

Trước hết, chúng ta thừa nhận tính chất của liên kết trong một phân tử hai nguyên tử được phản ánh bằng mômen lưỡng cực của phân tử.

Đối với liên kết được giả dụ là liên kết ion thuần túy, mômen lưỡng cực của phân tử được tính theo hệ thức :

$$\mu_{ion} = ned$$

e : điện tích sơ đẳng

n : số điện tích sơ đẳng

d : độ dài liên kết

Nếu gọi $\mu_{th.ng}$ là mômen lưỡng cực của phân tử xác định được từ thực nghiệm thì $n' = \frac{\mu_{th.ng}}{ed}$ được gọi là *số điện tích sơ đẳng hiệu dụng* và tỷ số $\frac{n'}{n}$ được gọi là *tính ion của liên kết.*

Đối với LiF chẳng hạn ta có $d = 1,56.10^{-8}$cm, n = 1 và giá trị mômen lưỡng cực lí thuyết tính theo công thức trên sẽ bằng 7,49D. Trên thực tế LiF có mômen lưỡng cực bằng 6,5D và do đó $n' < n$ hay $n'/n < 1$.

Tính ion của một số phân tử hai nguyên tử được ghi trong bảng II.4.

***Bảng II.4.* Tính ion của một số phân tử**

Phân tử	Tính ion của phân tử	Phân tử	Tính ion của phân tử
LiF	0,87	CsCl	0,75
LiCl	0,73	HCl	0,18
LiBr	0,59	HBr	0,12
LiI	0,55	HI	0,05

Theo định nghĩa trên, những phân tử hai tâm đồng hạch (liên kết cộng hóa trị thuần túy) có tính ion bằng không và phân tử ion lí tưởng có tính ion bằng 1. Trên thực tế, không có phân tử ion nào có tính ion bằng giá trị cực đại trên, điều đó có nghĩa là không có phân tử ion thuần túy.

II.4.2. NĂNG LƯỢNG LIÊN KẾT TRONG PHÂN TỬ ION

II.4.2.1. Mở đầu

Lí thuyết kinh điển giải thích sự liên kết trong phân tử ion

đơn thuần bằng tương tác tĩnh điện giữa những ion tích điện trái dấu. Tuy nhiên, trên cơ sở đó người ta chỉ có thể giải thích được nguồn gốc của lực hút, trong khi đó sự tồn tại những khoảng cách không đổi giữa các nguyên tử chứng tỏ có sự cân bằng giữa lực hút và lực đẩy. Bản chất của lực đẩy chỉ có thể giải thích trên cơ sở của cơ học lượng tử bằng sự tương tác giữa các lớp điện tử bão hòa.

Một cách gần đúng, người ta coi sự tương tác giữa các ion là sự tương tác giữa những điện tích điểm. Tuy nhiên, do thuộc tính sóng của các điện tử nên sự tương tác giữa các ion chỉ có thể được coi là sự tương tác giữa những điện tích điểm khi chúng ở khoảng cách rất xa đối với nhau.

II.4.2.2. Năng lượng phân li ion

Năng lượng phân li ion là năng lượng cần thiết để phân li phân tử (ion) thành những ion riêng rẽ ứng với quá trình :



$$AB \rightarrow A^{+} + B^{-}$$

Về trị số tuyệt đối, năng lượng này bằng năng lượng hình thành phân tử từ những ion.

Để cụ thể, ta xét trường hợp phân tử kiềm halôgenua (AB) vì những phân tử này được coi là gần với phân tử ion điển hình.

Ở khoảng cách r lớn, giữa các ion chỉ có lực hút tĩnh điện Coulomb. Với giả thiết các ion hình cầu không bị biến dạng, lực hút tĩnh điện giữa các ion được tính theo hệ thức

$$f_h = \frac{e^2}{r^2} \qquad (1)$$

e là điện tích sơ đẳng

Thế năng tương tác giữa các ion, tức năng lượng được giải phóng khi các ion tiến từ ∞ đến khoảng cách r được tính theo hệ thức :

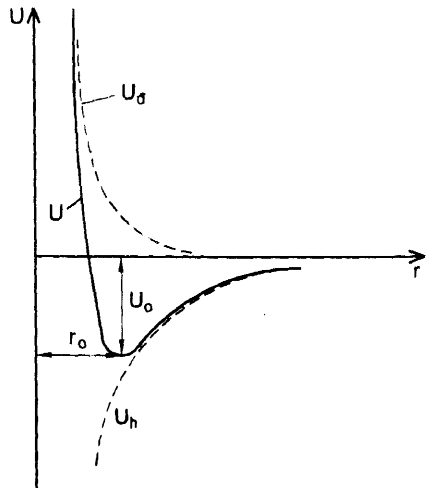
$$U_h = \int_{\infty}^{r} f_h dr = \int_{\infty}^{r} \frac{e^2}{r^2} dr = -\frac{e^2}{r} \quad (2)$$

Ở khoảng cách r nhỏ thì ngoài lực hút, giữa các ion còn có lực đẩy do tương tác của các lớp vỏ điện tử bão hòa. Theo Born và Landé (1918) (Boocnơ - Landê), trong trường hợp chung, năng lượng đẩy có thể được biểu diễn một cách gần đúng bằng hệ thức :

$$U_đ = \frac{B}{r^n} \quad (3)$$

Trong đó n được gọi là *hệ số đẩy Born* (hệ số này được xác định từ độ chịu nén của tinh thể tương ứng), n phụ thuộc vào từng ion cụ thể. Đối với những ion có cấu hình điện tử của các khí trở He, Ne, Ar, Kr, Xe, n có giá trị lần lượt bằng : 5, 7, 9, 10, 12.

Vì n có trị số lớn hơn nhiều so với đơn vị nên ta thấy năng lượng đẩy giảm nhanh khi khoảng cách r tăng và chỉ có giá trị đáng kể đối với r nhỏ.



Hình II.57 : Sự phụ thuộc thế năng tương tác vào khoảng cách các ion khác dấu

Sự phụ thuộc của năng lượng hút và năng lượng đẩy của hai ion khác dấu vào khoảng cách r được biểu diễn bằng đường _ _ _ trên H.II.57.

Vì lực là đạo hàm bậc nhất của năng lượng theo khoảng cách nên đối với lực đẩy ta có :

$$f_đ = \frac{dU_đ}{dr} = -\frac{nB}{r^{n+1}}$$

Ở khoảng cách cân bằng r_0, lực hút và lực đẩy bằng nhau. Do đó :

$$\frac{e^2}{r_o^2} = \frac{nB}{r_o^{n+1}} \rightarrow B = \frac{e^2 r_o^{n-1}}{n}$$

Thay giá trị của B và thay r bằng r_o vào (3) ta sẽ được biểu thức tính năng lượng đẩy ở khoảng cách r_o :

$$U_đ = \frac{e^2}{r_o n}$$

Theo (2) năng lượng hút ở khoảng cách cân bằng r_o sẽ là :

$$U_h = \frac{-e^2}{r_o}$$

Do đó năng lượng tương tác giữa các ion trong phân tử ion sẽ được tính theo hệ thức :

$$U_o = -\frac{e^2}{r_o}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (4)$$

Đối với những phân tử tạo bởi các ion có số điện tích là z ($A^{z+}B^{z-}$) ta sẽ có :

$$U_o = -\frac{z^2e^2}{r_o}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Sự biến thiên năng lượng tổng hợp U của hai ion theo khoảng cách r cũng được biểu diễn trên hình II.57 (đường đậm nét). Cực tiểu của đường cong ứng với khoảng cách cân bằng r_o là năng lượng tương tác U_o (vì vậy hệ thức (4) cũng có thể thu được từ điều kiện cực tiểu của năng lượng

$$\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_o} = 0)$$

Từ (4) ta thấy U_o biến đổi rất ít đối với sự dao động giá trị của n. Chẳng hạn lấy n = 11 thay cho n = 9 thì U_o chỉ thay đổi khoảng 2%.

Như đã nói ở trên, năng lượng tương tác U_o là năng lượng được giải phóng khi hai ion tiến từ ∞ đến khoảng cách cân bằng r_o. Năng lượng này chính là *năng lượng hình thành phân tử* từ những ion. Về trị số tuyệt đối, đó chính là *năng lượng phân li ion* $E_i = -U_o$.

II.4.2.3. Năng lượng liên kết trong phân tử ion (E_{AB})

Năng lượng liên kết E_{AB} thường được coi là năng lượng phân li phân tử thành những nguyên tử trung hòa, đó cũng chính là năng lượng nguyên tử hóa ứng với quá trình :



$$AB \rightarrow A + B.$$

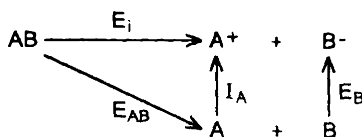
Nếu gọi I_A là năng lượng nguyên tử hóa của nguyên tử A

E_B là ái lực điện tử của nguyên tử B,

E_i là năng lượng phân li phân tử thành những ion

E_{AB} là năng lượng liên kết

ta sẽ có :



$$E_i = E_{AB} + I_A + E_B \text{ hay } E_{AB} = E_i - E_B - I_A$$

và từ đó :

$$E_{AB} = \frac{e^2}{r_o}\left(1 - \frac{1}{n}\right) - E_B - I_A$$

(khi tính cần quy ước về dấu)

Áp dụng hệ thức trên, ta tính năng lượng liên kết của KCl (r_0 = 2,67Å, I_K = 4,34 eV, E_{Cl} = −3,81 eV, n = 9)

$$E_i = \frac{(4,8.10^{-10})^2}{(2,67.10^{-8})(1,6.10^{-12})}\left(1 - \frac{1}{9}\right) = 4,78 \text{ eV}$$

$\frac{1}{1,6.10^{-12}}$ là thừa số chuyển từ erg sang eV

Từ đó ta có :

E_{KCl} = 4,78 + 3,81 − 4,34 = 4,25 eV (= 410 kJ/mol)

Hệ thức trên được xây dựng trên cơ sở của thuyết Born–Landé *thừa nhận phân tử AB là phân tử ion lí tưởng*. Tuy nhiên, như ta đã biết, trên thực tế không có phân tử ion lí tưởng nên hệ thức này chỉ cho một kết quả gần đúng.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. LiF có mômen lưỡng cực μ = 6,5D. Khoảng cách giữa hai hạt nhân d = 1,56Å. Hãy xác định tính ion của liên kết trong LiF.

2. Hãy so sánh tính ion của các liên kết trong các phân tử HCl, HBr, HI và giải thích.

3. Hãy so sánh tính ion của các liên kết giữa Na và Cl, giữa Mg và Cl trong các phân tử NaCl và $MgCl_2$.

4. Tại sao tính chất của LiCl lại giống tính chất của $MgCl_2$ hơn là NaCl.

5. Hãy cho biết sự biến dạng của anion phụ thuộc vào điện tích và bán kính của cation như thế nào ?

II.5. TƯƠNG TÁC GIỮA CÁC PHÂN TỬ

Như chúng ta đã biết, ngoài các liên kết nội phân tử còn có những tương tác giữa các phân tử. Ở đây, ta giới hạn trong việc khảo sát về tương tác Van der Waals và liên kết cầu nối hiđro.

II.5.1. TƯƠNG TÁC VAN DER WAALS

Giữa các phân tử luôn tồn tại một loại tương tác được gọi là *tương tác Van der Waals*, được Van der Waals nghiên cứu đầu tiên.

Bằng việc chú ý đến tương tác này và đến thể tích riêng của phân tử, Van der Waals đã đưa thêm các số hạng chỉnh lí vào phương trình trạng thái của các khí lí tưởng và thiết lập nên phương trình trạng thái của các khí thực :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

(a/V^2 được gọi là áp suất nội).

Tương tác Van der Waals không chỉ tồn tại giữa các phân tử khí mà còn là nguyên nhân của sự ngưng tụ các phân tử ở trạng thái lỏng và rắn.

Hiện tại tương tác Van der Waals được giải thích bằng 3 hiệu ứng :

1. Hiệu ứng định hướng (Effet d'orientation)

Đối với những phân tử có cực ($\mu \neq 0$), giữa các phân tử (lưỡng cực) có lực tương tác tĩnh điện Coulomb. Ngoài lực hút, giữa các lưỡng cực còn có các lực đẩy tương hỗ. Tuy nhiên, vì phân tử có khuynh hướng định hướng sao cho hệ thống là thuận lợi nhất về mặt năng lượng ứng với một trạng thái vững bền nhất, nghĩa là có khuynh hướng định hướng ngược chiều nhau

nên lực hút giữa các phân tử lưỡng cực sẽ chiếm ưu thế. Do vậy, hiệu ứng trên được gọi là *hiệu ứng định hướng*.

Hiệu ứng định hướng càng lớn khi mômen lưỡng cực μ của phân tử càng lớn. Ngược lại, hiệu ứng định hướng giảm khi nhiệt độ tăng vì chuyển động nhiệt cản trở sự định hướng tương hỗ của các phân tử. Ngoài ra lực hút lẫn nhau giữa các phân tử có cực sẽ giảm nhanh khi khoảng cách giữa chúng tăng. Lí thuyết về hiệu ứng định hướng được Keesom (Kizôm) xây dựng năm 1912 và cho hệ thức :

$$U_{dh} = \frac{-2\mu^4}{3r^6kT}$$

Trong đó U_{dh} là năng lượng tương tác của hai phân tử có mômen lưỡng cực là μ, r là khoảng cách giữa hai phân tử, T là nhiệt độ tuyệt đối và k là hằng số Boltzmann (Bônxman).

2. Hiệu ứng cảm ứng (Effet d'induction)

Những phân tử không có cực cũng bị phân cực hóa dưới tác dụng của điện trường của các phân tử có cực hay của các ion lân cận, sự phân cực này gọi là *sự phân cực hóa cảm ứng* và tương tác giữa các phân tử do hiện tượng phân cực hóa cảm ứng trên được gọi là *hiệu ứng cảm ứng*.

Hiệu ứng cảm ứng càng mạnh nếu hệ số phân cực hóa α và mômen lưỡng cực μ của phân tử càng lớn. Ngược lại, hiệu ứng cảm ứng giảm nhanh khi khoảng cách giữa các phân tử tăng.

Khác với hiệu ứng định hướng, hiệu ứng cảm ứng không phụ thuộc vào nhiệt độ.

Hiệu ứng cảm ứng được Debye (Đêbai) nghiên cứu chi tiết năm 1920. Theo thuyết Debye, năng lượng tương tác cảm ứng tức năng lượng tương tác giữa một lưỡng cực vĩnh cửu và một

lưỡng cực cảm ứng xuất hiện trong phân tử lân cận được tính theo hệ thức :

$$U_{cư} = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6}$$

3. Hiệu ứng khuếch tán (Effet de dispersion)

Với hai hiệu ứng trên, người ta vẫn chưa giải thích được lực hút tương hỗ giữa các phân tử, nguyên tử không có mômen lưỡng cực vĩnh cửu, đặc biệt là giữa các khí trơ.

Tương tác Van der Waals còn được giải thích bằng hiệu ứng thứ ba, trên cơ sở của cơ học lượng tử được London xây dựng năm 1930.

Theo thuyết này, vì các hạt cấu tạo nên phân tử, nguyên tử luôn ở trạng thái chuyển động liên tục nên trong quá trình chuyển động này, sự phân bố điện tích trở nên bất đối xứng, do đó làm xuất hiện những lưỡng cực tức thời và sự tương tác giữa các lưỡng cực này là nguyên nhân thứ ba của tương tác Van der Waals. Hiệu ứng này được gọi là *hiệu ứng khuếch tán*. Hiệu ứng khuếch tán như vậy được giải thích bằng sự phân cực động (polarisation dynamique) của phân tử hay nguyên tử. Năng lượng này được xác định một cách gần đúng theo hệ thức :

$$U_{kt} = -\frac{3h\nu_o\alpha^2}{4r^6}$$

Trong đó ν_o là tần số dao động ứng với năng lượng ở điểm không $E_o = \frac{h\nu_o}{2}$.

Ta cũng thấy năng lượng khuếch tán tỉ lệ nghịch với r^6 và không phụ thuộc vào nhiệt độ.

Hiệu ứng khuếch tán tồn tại ở mọi hệ điện tử nghĩa là ở mọi phân tử, nguyên tử có cực hay không có cực.

Tóm lại, trong trường hợp chung đối với những phân tử có mômen lưỡng cực vĩnh cửu μ và hệ số phân cực hóa α, năng lượng tương tác (hút) Van der Waals được xác định theo hệ thức :

$$U_h = \frac{-1}{r^6}\left[\frac{2\mu^4}{3kT} + 2\alpha\mu^2 + \frac{3\alpha^2 h\nu_0}{4}\right]$$

hay $$U_h = -\frac{a}{r^6} \quad \text{với} \quad a = \frac{2\mu^4}{3kT} + 2\alpha\mu^2 + \frac{3\alpha^2 h\nu_0}{4}$$

Như vậy U_h tỉ lệ nghịch với r^6 và do đó lực hút Van der Waals tỉ lệ nghịch với r^7.

Năng lượng đẩy thường được tính theo hệ thức :

$$U_đ = b.e^{-cr}$$

trong đó b và c là những hằng số.

Tóm lại, năng lượng tương tác toàn phần giữa các phân tử được tính theo hệ thức :

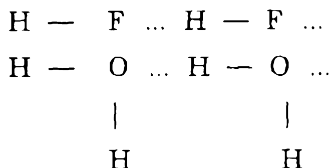
$$U = -\frac{a}{r^6} + b.e^{-cr}$$

II.5.2. LIÊN KẾT CẦU NỐI HIĐRO

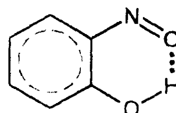
II.5.2.1. Sự hình thành liên kết cầu nối hiđro

Từ lâu người ta đã thấy rằng trong những điều kiện xác định, ngoài liên kết chính với nguyên tử A trong nhóm chức – AH, nguyên tử hiđro còn có khả năng tham gia một liên kết phụ với nguyên tử B thuộc phân tử khác (cầu nối giữa các phân tử) hay thuộc cùng một phân tử (cầu nối nội phân tử). (Liên kết hiđro cũng có thể được hình thành do tương tác giữa hiđro và các điện tử π, ví dụ trong phân tử O–êtynylphênol). Liên kết phụ trên được gọi là *liên kết cầu nối hiđro.*

Ví dụ : Cầu nối giữa các phân tử :



Cầu nối nội phân tử :
(o–nitrôphênol)



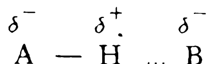
Một cách đại cương, ta có thể diễn tả liên kết hiđro một cách tổng quát như sau :



R — A — H ... B — R' (A,B : F, O, N, Cl ...)

Điều kiện chung để có liên kết cầu nối hiđro là : A và B là những nguyên tố có độ âm điện mạnh (trong nhiều trường hợp, mặc dù A không có độ âm điện đặc biệt lớn nhưng sự có mặt của một nguyên tử có độ âm điện mạnh đứng bên cạnh cũng có thể làm xuất hiện khả năng hình thành liên kết hiđro. Ví dụ trường hợp các phân tử HCN, CF_3H ...). Liên kết cầu nối hiđro là một liên kết yếu có năng lượng liên kết khoảng từ 2 đến 10 kcal/mol.

Nguyên tử hiđro có cấu tạo đặc biệt đơn giản và có kích thước đặc biệt nhỏ, đó là nguyên nhân của sự tồn tại liên kết cầu nối hiđro. Trước kia, liên kết hiđro được giải thích hoàn toàn bằng hiệu ứng tĩnh điện thuần túy xuất hiện do tương tác lưỡng cực – lưỡng cực :



$$\overset{\delta^-}{A} — \overset{\delta^+}{H} \; ... \; \overset{\delta^-}{B}$$

Tuy nhiên việc tổng hợp các tài liệu thực nghiệm về liên kết hiđro cho thấy mô hình tĩnh điện đơn giản trên chưa đủ để giải thích mọi hiện tượng quan sát được có liên quan đến cầu nối hiđro. Vì vậy ngoài tương tác tĩnh điện : lưỡng cực – lưỡng

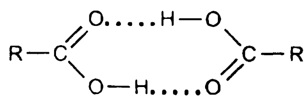
cực người ta còn thừa nhận có sự tham gia của liên kết cộng hóa trị.

II.5.2.2. Những đặc điểm của liên kết cầu nối hiđro

Trong trường hợp chung:

Khoảng cách A — H nhỏ hơn khoảng cách H ... B.

Cầu nối A — H ... B được coi là thẳng hàng, tuy nhiên cũng có những ngoại lệ, ví dụ trong tinh thể HF, các liên kết F - H . .. F tạo thành mạch gấp khúc với góc liên kết 120,1°. Các phân tử axit cacbôxylic liên hợp qua cầu nối hiđro tạo thành những đime mạch vòng với hai cầu nối hiđro (H.II.58).



Hình II.58

II.5.2.3. Liên kết cầu nối hiđro và tính chất của phân tử

Việc hình thành liên kết cầu nối hiđro gây nên sự biến đổi nhiều tính chất vật lí và hóa học của phân tử như độ hòa tan, tính điện môi, phổ phân tử và trước hết là nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy của hợp chất.

Giữa các phân tử H_2O có cầu nối mạnh nên nước có nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy cao hơn nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy của các hợp chất tương ứng có cầu nối hiđro yếu hơn (ví dụ H_2S).

Liên kết hiđrô A - H ... B có tác dụng làm yếu liên kết A - H, điều này thể hiện rất rõ trên phổ dao động phân tử.

Liên kết cầu nối hiđrô tồn tại, phổ biến trong các hợp chất tự nhiên, đặc biệt trong các cơ thể sống. Chính vì vậy, có thời gian người ta tập trung nghiên cứu nhiều về liên kết cầu nối hiđrô để tìm cách giải thích các quá trình xảy ra trong các hệ sinh vật học.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Hãy cho biết lực tương tác Van der Waals được giải thích bằng những hiệu ứng gì ? Hãy giải thích các hiệu ứng đó.

2. Hãy giải thích tại sao đối với các hợp chất hiđrocacbon no mạch thẳng, nhiệt độ sôi tăng cùng chiều dài của mạch cacbon.

3. H_2S có phân tử khối lớn hơn H_2O. Hỏi tại sao ở nhiệt độ thường, H_2S lại ở trạng thái khí, trong khi đó H_2O lại ở trạng thái lỏng.

4. Hãy cho biết điều kiện hình thành liên kết cầu nối hiđro

5. Tại sao các hợp chất NR_4OH (R là một gốc hiđro cacbon) lại có tính bazơ mạnh hơn dung dịch ammoniac (trong nước).

II.6. LIÊN KẾT TRONG PHÂN TỬ PHỨC

II.6.1. ĐẠI CƯƠNG VỀ PHỨC CHẤT

II.6.1.1. Phân tử phức :

Một số khái niệm cơ sở về phức chất đã được nhà bác học Thuỵ Sĩ Alfred Werner (Vecne) xây dựng từ cuối thế kỉ 19.

Khi cho KI tác dụng với HgI_2 chẳng hạn ta thu được phức chất mà công thức được viết dưới dạng : $K_2[HgI_4]$. Trong dung dịch, hợp chất trên không phân li thành những ion riêng rẽ mà chỉ phân li thành ion K^+ và ion phức thống nhất $[HgI_4]^{2-}$. Trong ion phức (*cầu phối trí nội*) các hạt liên kết với nhau chặt chẽ hơn là với các ion khác (*cầu phối trí ngoại*).

Ngoài những phức chất là những chất điện li : $H[AuCl_4]$ (axit) ; $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ (bazơ) ; $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ (muối) còn có những phức chất không là chất điện li, ví dụ : $[Ni(CO)_4]$.

Những ion phức, hay nói chung, những nhóm phức như vậy là một hệ thống thống nhất, vững bền với một cấu trúc xác định, vì vậy chúng được coi là những phân tử và được gọi là *phân tử phức*.

1.6.1.2. Hạt tạo phức, phối tử

Khái niệm phức ở đây chủ yếu được giới hạn trong những phân tử loại ML_k, trong đó k là số ion hay số phân tử của L, được gọi là *phối tử*, phân bố một cách xác định chung quanh nguyên tử hay ion kim loại chuyển tiếp; M được gọi là *hạt tạo phức*. Vấn đề quan trọng là xét quan hệ về liên kết M – L trong phân tử phức.

Các phối tử L thường là những ion : F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, OH^-, NCS^- và những phân tử trung hòa như H_2O, NH_3, N_2H_4 (hydrazin) , C_5H_5N (pyriđin), NH_2 – CH_2 – CH_2 – NH_2 (êtylenđiamin).

Số nhóm liên kết trực tiếp với hạt tạo phức được gọi là số *phối trí*, n thường gặp nhất là 4 và 6.

II.6.2. CÁC THUYẾT VỀ LIÊN KẾT TRONG PHÂN TỬ PHỨC

Lí thuyết kinh điển về liên kết trong phức chất đã được Kossel (Côtxen) xây dựng vào khoảng năm 1916 – 1922. Theo thuyết này, liên kết trong phân tử phức là do tương tác tĩnh điện giữa ion tạo phức mang điện tích dương và các ion phối tử mang điện tích âm hay những phân tử phân cực mà cực âm hướng về phía hạt tạo phức. Tuy nhiên, với mô hình quá đơn giản này người ta không giải thích được hầu hết các tính chất của phức. Dưới đây, ta xét thuyết liên kết hóa trị (thuyết VB), thuyết trường phối tử và thuyết orbital phân tử (thuyết MO) về liên kết trong phân tử phức.

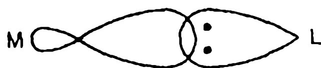
II.6.2.1. Thuyết liên kết hóa trị (thuyết VB) về phức

II.6.2.1.1. Cơ sở lí thuyết

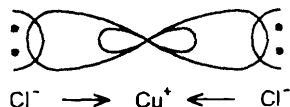
Trên cơ sở của thuyết liên kết hóa trị, Pauling giải thích sự liên kết giữa hạt tạo phức và phối tử bằng *liên kết cho nhận*.

Ta đã biết, các phối tử L như Cl^-, CN^-, NH_3, H_2O đều có những cặp điện tử tự do (không liên kết), trong khi đó hạt tạo phức M (các kim loại chuyển tiếp) có những orbital tự do (không

có điện tử). Sự xen phủ các orbital tự do lai hóa của ion trung tâm với các orbital không liên kết của phối tử tạo thành liên kết cho nhận M ← L.



Hình II.59 : Liên kết cho nhận M ← L



Hình II.60 : Phức $[CuCl_2]^-$

II.6.2.1.2. Các ví dụ

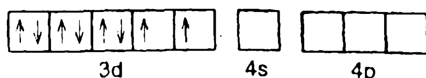
1. Số phối trí 2

(thường là phức của các ion kim loại chuyển tiếp Ag^+, Cu^+, Au^+, Hg^{2+} và các phối tử : NH_3, Cl^-, CN^-, $S_2O_3^{2-}$). Để làm ví dụ ta xét phức $[CuCl_2]^-$. Với cấu hình điện tử Cu^+ : $3d^{10}$, các orbital hóa trị 4s, 4p thuộc lớp ngoài cùng còn trống. Sự tổ hợp một orbital 4s và một orbital 4p cho hai orbital *lai hóa sp* (thẳng). Sự xen phủ mỗi orbital này với một orbital có cặp điện tử không liên kết của Cl^- cho một liên kết dạng σ. Từ đó phức có *cấu hình thẳng*.

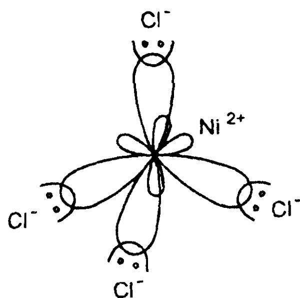
2. Số phối trí 4

Cấu hình tứ diện :

Xét phức $[NiCl_4]^{2-}$. Với cấu hình $3d^8$, ion Ni^{2+} có các orbital 4s, 4p còn trống :

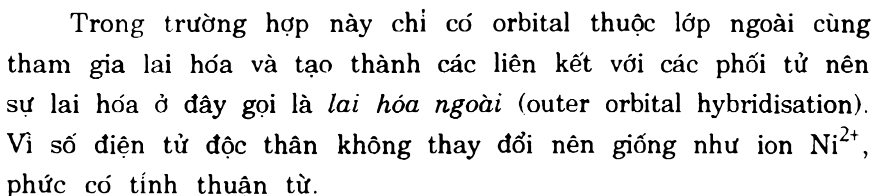


Sự tổ hợp orbital 4s và ba orbital 4p cho bốn *orbital* lai hóa sp^3 hướng về bốn đỉnh của



Hình II.61 : Phức $[NiCl_4]^{-2}$

một tứ diện đều. Sự xen phủ mỗi orbital này với một orbital có cặp điện tử không liên kết của Cl^- tạo nên 4 liên kết cho nhận : Ni ← Cl. Phức như vậy có cấu hình tứ diện. Một cách đơn giản, người ta thường biểu diễn sự hình thành phức bằng sơ đồ :



Trong trường hợp này chỉ có orbital thuộc lớp ngoài cùng tham gia lai hóa và tạo thành các liên kết với các phối tử nên sự lai hóa ở đây gọi là *lai hóa ngoài* (outer orbital hybridisation). Vì số điện tử độc thân không thay đổi nên giống như ion Ni^{2+}, phức có tính thuận từ.

Cấu hình vuông phẳng

Xét phức $[Ni(CN)_4]^{2-}$:

Các phối tử CN^- được coi là "phối tử trường mạnh" tương tác mạnh với ion Ni^{2+}. Trong trường hợp này, khi hình thành phân tử phức, hai điện tử độc thân trên hai orbital d ghép lại vào một orbital và như vậy phân lớp d còn một orbital d tự do. Sự tổ hợp orbital này với một orbital 4s và hai orbital 4p cho bốn orbital lai hóa.

Hình II.62 : Phức $[Ni(CN)_4]^{-2}$

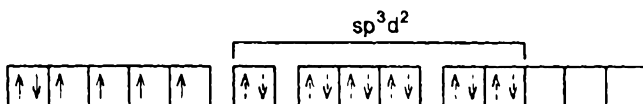
Ứng với dạng *lai hóa* dsp^2, bốn orbital lai hóa này hướng về 4 đỉnh của một hình vuông phẳng và xen phủ với các orbital có cặp điện tử tự do của các phối tử CN^- dẫn đến sự hình thành 4 liên kết cho nhận tạo thành một phức vuông phẳng.

Ta thấy trong trường hợp này có sự tham gia lai hóa của orbital d thuộc lớp bên trong nên sự lai hóa này được gọi là *lai hóa trong* (inner orbital hybridisation). Vì có sự dồn ghép điện tử nên S = 0 và phức có *tính nghịch từ*.

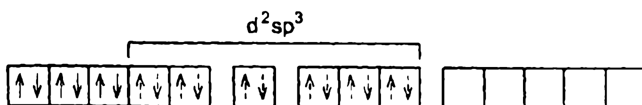
3. Số phối trí 6

Ta xét hai ví dụ về phức của Fe^{2+} (d^6).

Phức $[FeF_6]^{4-}$ là phức trường yếu, lai hóa ngoài (sp^3d^2), thuận từ.



Phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$ là phức trường mạnh, lai hóa trong (d^2sp^3), nghịch từ.



Cả hai trường hợp ta đều có phức bát diện.

II.6.2.1.3. Cấu tạo và tính chất của phức

Như đã thấy, dạng lai hóa và cấu tạo của phức được quyết định bởi cấu hình điện tử của ion trung tâm nhưng đồng thời còn phụ thuộc vào bản chất của các phối tử.

Đối với phức $[Ni(CN)_4]^{-2}$, vì CN^- tương tác mạnh với ion trung tâm nên có sự lai hóa trong, do đó phức có cấu hình vuông phẳng và có sự ghép đôi các điện tử nên phức nghịch từ. Đối với phức $[NiCl_4]^{2-}$, vì Cl^- tương tác yếu với ion Ni^{2+} nên có sự lai hóa ngoài, do đó phức có cấu hình tứ diện và không có sự biến đổi cấu hình điện tử của ion trung tâm nên phức thuận từ.

Trên cơ sở thuyết liên kết hóa trị, người ta có thể xét đoán về khả năng phản ứng của phức.

Đối với những phức lai hóa ngoài, vì liên kết giữa phối tử và hạt tạo phức yếu nên các phối tử có thể tách ra khỏi phức và nhường chỗ cho các hạt khác trong dung dịch.

Trong trường hợp orbital d bên trong còn trống, có thể xảy ra sự kết hợp ion hay phân tử trong dung dịch vào phức và sau đó là sự tách phối tử ra khỏi phức, nghĩa là xảy ra sự thay đổi phối tử.

Như ta đã thấy, thuyết liên kết hóa trị về phức cho phép giải thích cấu trúc và một số tính chất của một số lớn các phức. Tuy nhiên, thuyết liên kết hóa trị cũng gặp khó khăn trong việc khảo sát định lượng về phức cũng như trong việc giải thích phổ hấp thụ của phức.

II.6.2.2. Thuyết trường phối tử

II.6.2.2.1. Mô hình và giới hạn

Tài liệu thực nghiệm về phổ hấp thụ của phức các kim loại chuyển tiếp cho thấy có những đám hấp thụ xuất phát từ các phối tử và có những đám hấp thụ xuất phát từ ion trung tâm liên quan đến những biến đổi năng lượng của các điện tử d trong phân tử phức, từ đó người ta chấp nhận mô hình gần đúng sau đây về phức. Trong phức, *một cách gần đúng các điện tử có thể được coi là định cư hoặc tại ion trung tâm hoặc tại các phối tử*. Mô hình này là cơ sở của *thuyết trường phối tử*.

Từ đó người ta có thể chấp nhận mô hình tĩnh điện về phức nhưng có xét đến *ảnh hưởng của trường tĩnh điện tạo bởi các phối tử đến trạng thái lớp vỏ điện tử hóa trị của ion trung tâm*. Thuyết trường phối tử như vậy chỉ xét trạng thái điện tử của ion trung tâm mà không chú ý đến cấu tạo điện tử của các phối tử, do đó chỉ cho phép giải thích những tính chất của phức xuất phát từ ion trung tâm (từ tính của phức, phổ hấp thụ trong miền khả kiến).

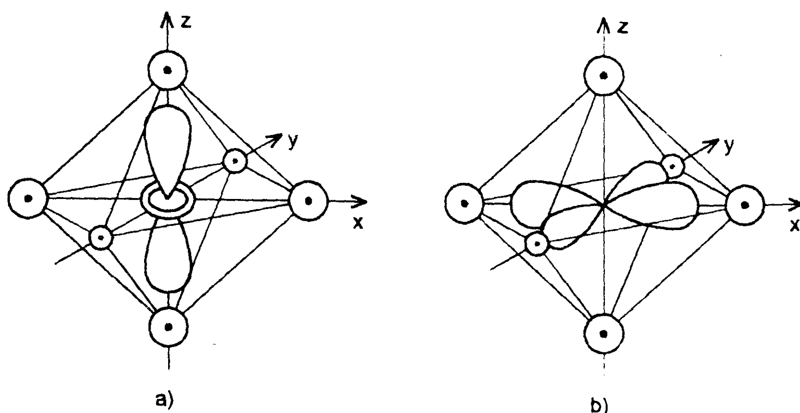
Dưới đây ta xét ảnh hưởng của trường (phối tử) bát diện, tứ diện đến trạng thái của các điện tử d.

II.6.2.2.2. *Sự tách mức năng lượng d trong trường phối tử*

Ta đã biết, trong nguyên tử tự do hay ion tự do, các orbital d là những orbital suy biến : cả 5 orbital d : d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} đều có cùng mức năng lượng như nhau. Trong phân tử phức, các phối tử kết hợp với các ion dương đều là những ion âm hay là những phân tử phân cực (H_2O, NH_3...) mà cực âm hướng vào ion trung tâm dương. Các phối tử như vậy tạo thành một điện trường gọi là *trường phối tử*. Giữa các phối tử và các điện tử d có lực đẩy tác dụng và do đó làm *tăng năng lượng của các điện tử d*. Tuy nhiên, vì trường phối tử không có đối xứng cầu và vì các orbital d định hướng khác nhau nên tác dụng đẩy của các phối tử lên các điện tử d không như nhau và do đó có sự tách các mức năng lượng của các orbital d. Sự tách các mức năng lượng này phụ thuộc vào trường phối tử.

Trường phối tử bát diện

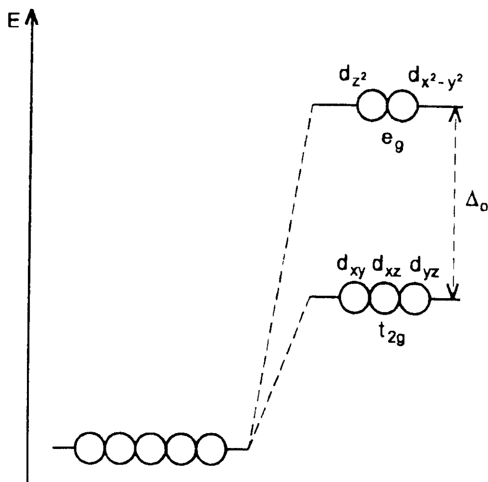
Trong một phức bát diện (H.II.63) một điện tử trên orbital d_{z^2} hay $d_{x^2-y^2}$ sẽ chịu tác dụng đẩy của các phối tử mạnh hơn là các điện tử trên các orbital d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} và do đó có năng lượng cao hơn.



Hình II.63 : Các orbital d_{z^2}(a), $d_{x^2-y^2}$(b) trong phức bát diện

Như vậy trong phức bát diện, mức năng lượng d được tách thành hai mức e_g và t_{2g}. Dễ thấy các điện tử trên các orbital d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} cùng chịu một lực đẩy của các phối tử như nhau nên cùng có năng lượng như nhau.

Hàm d_{z^2} được coi là sự tổ hợp của hai hàm $d_{z^2-x^2}$ và $d_{z^2-y^2}$ nên cũng có mức năng lượng như orbital $d_{x^2-y^2}$. *Trong một trường phối tử bát diện, mức d của nguyên tử tự do được tách thành hai mức gọi là t_{2g}* (hay d_ε) và e_g (hay d_γ). *Mức t_{2g} suy biến ba lần và mức e_g suy biến hai lần* (giản đồ H.II.64).



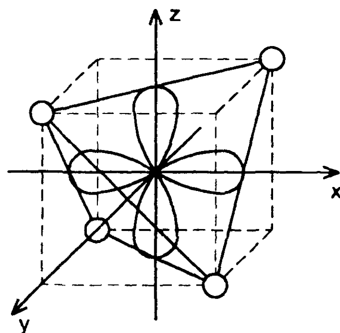
Hình II.64. Sự tách mức năng lượng d trong trường phối tử bát diện

Trong trường hợp chung, hiệu hai mức năng lượng tách riêng được gọi là *năng lượng tách* (hay thông số cường độ trường) và được kí hiệu là Δ, đối với phức bát diện được kí hiệu là Δ_o

$$\Delta_o = E(e_g) - E(t_{2g})$$

Trường phối tử tứ diện (các phối tử nằm tại bốn đỉnh của một tứ diện mà tâm là ion trung tâm). Khi xét sự định hướng không gian của các orbital d trong một trường tứ diện đều ta sẽ thấy, ngược lại với trường hợp phức bát diện, các orbital d_{xy}, d_{xz} và d_{yz} lại hướng thẳng vào các phối tử và do đó trong trường

phối tử tứ diện, khi điện tử ở trên các orbital đó sẽ chịu tác dụng đẩy các phối tử mạnh hơn là khi ở trên các orbital d_{z^2} và $d_{x^2-y^2}$. Điều đó có nghĩa là các điện tử trên các orbital d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} có năng lượ ng cao hơn các điện tử trên các orbital d_{z^2} và $d_{x^2-y^2}$.

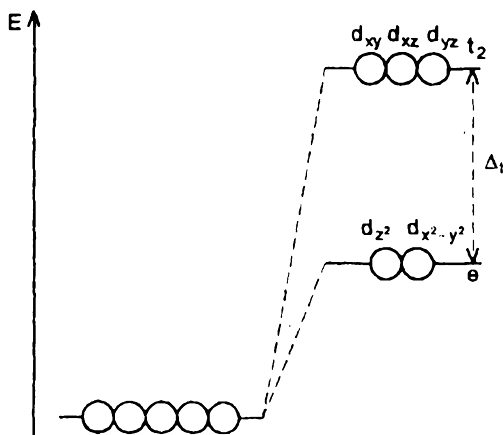


Hình II.65 : Orbital $d_{x^2-y^2}$ trong trường phối tử tứ diện

Trong trường phối tử tứ diện, mức năng lượng d của nguyên tử tự do tách thành hai mức được gọi là t_2 và e.

II.6.2.2.3. Phổ hấp thụ khả kiến và tính có màu của phức

Vì có sự tách mức năng lượng d trong trường phối tử nên điện tử có thể chuyển từ mức thấp lên mức cao kèm theo sự hấp thụ bức xạ. Vì bức xạ hấp thụ nằm trong miền khả kiến nên phức thường có màu. Ví dụ, phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ có cực đại hấp thụ ở số sóng $\bar{\nu}$ = 203000 cm^{-1} và do đó có màu tím.



Hình II.66 : Sự tách mức năng lượng d trong trường phối tử tứ diện

Một số ion tạo phức như Cu^+, Ag^+, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} có cấu hình d^{10} nên trong phân tử phức không có sự chuyển dời điện tử, do đó phức của chúng thường không có màu.

II.6.2.2.4. Năng lượng tách Δ và dãy hóa học quang phổ

Như đã nói ở trên, năng lượng tách Δ đặc trưng cho cường độ điện trường tạo bởi các phối tử (vì vậy còn được gọi là thông số cường độ trường). Giá trị của Δ phụ thuộc vào bản chất các phối tử, vào khoảng cách của phối tử đến ion trung tâm và vào tính đối xứng của trường. Nếu các ion tạo phức, các phối tử và khoảng cách của các phối tử đến các ion trung tâm trong hai phức bát diện và tứ diện đều như nhau thì giá trị của Δ đối với phức tứ diện bằng 4/9 giá trị của Δ đối với phức bát diện

$$\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_o$$

Đối với cùng một ion trung tâm, ứng với những phối tử khác nhau ta có những giá trị của Δ khác nhau.

Những tài liệu thực nghiệm cho thấy các phối tử có thể được sắp xếp thành dãy ứng với giá trị tăng dần của Δ. Vì Δ thường được xác định bằng phương pháp quang phổ nên dãy này được gọi là *dãy hóa học quang phổ*.

Đối với một số phức thường gặp ta có :



$$I^- < Br^- < Cl^- < SCN^- < F^- < OH^- < H_2O < NH_3 < NO_2^- < CN^-$$

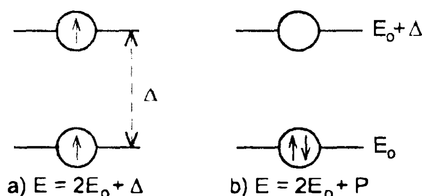
Dãy này được thành lập cho phức bát diện nhưng với các cấu hình khác, thứ tự trên hầu như không thay đổi.

II.6.2.2.5. Cấu hình điện tử và từ tính của phức

Như chúng ta đã biết, theo nội dung của quy tắc Hund thứ nhất, nếu số điện tử không lớn hơn số orbital suy biến (cùng mức năng lượng) thì chúng sẽ được phân bố riêng rẽ trên các orbital này ứng với một độ bội cực đại. Ion Cr^{3+} chẳng hạn, có 3 điện tử d. Trong một phức bát diện, 3 điện tử này sẽ được phân bố trên 3 orbital : d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} có mức năng lượng thấp

nhất, tức là mức t_{2g} (ứng với cấu hình này, phức Cr^{3+} là phức rất bền và thường hay gặp vì các điện tử trên được phân bố ở khoảng không gian giữa các phối tử và do đó có hiệu ứng chắn nhỏ đối với hạt nhân).

Sở dĩ các điện tử có khuynh hướng phân bố trên các orbital khác nhau là vì giữa các điện tử có lực đẩy tương hỗ và sự ghép đôi các điện tử vào cùng một orbital đòi hỏi phải cung cấp một năng lượng. Gọi P là năng lượng phải tiêu tốn trong quá trình chuyển điện tử từ một orbital mà ở đó chỉ có một mình nó về một orbital mà ở đó đã có sẵn một điện tử. Trong một phức, nếu số điện tử lớn hơn số orbital ở mức thấp (với những ion d^4, d^5, d^6, d^7 trong phức bát diện, với những ion d^3, d^4, d^5, d^6 trong phức tứ diện) thì khi xét cấu hình điện tử của phức, ta phải xét tương quan giữa năng lượng tách Δ và *năng lượng ghép P*. Để cụ thể ta xét một phân tử giả định có hai điện tử và hai orbital ứng với hai mức năng lượng là E_0 và $E_0 + \Delta$.



Hình II.67

Ở đây có hai khả năng về sự phân bố điện tử (H. II.67).

Trường hợp a : năng lượng của hai điện tử :

$$E = E_0 + E_0 + \Delta = 2E_0 + \Delta$$

Trường hợp b : năng lượng của hai điện tử :

$$E = 2E_0 + P$$

Vì sự phân bố điện tử sẽ được thực hiện theo khả năng nào có thuận lợi về mặt năng lượng (năng lượng thấp) nên :

Nếu : $2E_0 + \Delta < 2E_0 + P$ hay $\Delta < P$ thì ta có cấu hình a

Nếu : $2E_0 + P < 2E_0 + \Delta$ hay $P < \Delta$ thì ta có cấu hình b

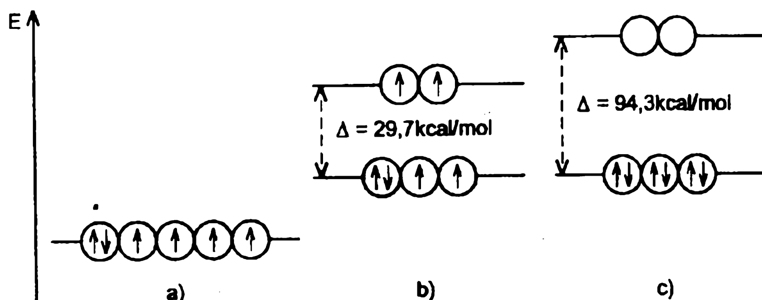
ứng với cấu hình a ta có trạng thái spin cao $\left(S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1\right)$.

ứng với cấu hình b ta có trạng thái spin thấp $\left(S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0\right)$.

Ta xét ví dụ về phức $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ và phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$ với Δ tương ứng bằng 29,7 kcal/mol và 94,3 kcal/mol, P đối với Fe^{2+} bằng 50,3 kcal/mol.

Hình II.68 biểu diễn cấu hình điện tử của ion Fe^{2+} tự do và của hai phức trên.

Phức $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$: Vì $\Delta < P$ nên hai điện tử được phân bố trên hai orbital thuộc mức e_g ứng với cấu hình $t_{2g}^4 e_g^2$(b). Số điện tử độc thân trong trường hợp này bằng số điện tử độc thân có trong ion tự do (S = 2, phức thuận từ). Cấu hình này được gọi là *cấu hình bình thường về từ tính* và trong trường hợp này ta có *phức spin cao* (high spin). Phức này còn được gọi là *phức trường yếu*.



Hình II.68 : a/ Ion Fe^{2+} tự do, b/ Phức $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, c/ Phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$

Phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$: vì $\Delta > P$ nên ta có cấu hình t_{2g}^6 (H.II.68c). Trong trường hợp này phức có tổng spin nhỏ (S = 0, phức nghịch từ) nên ta có *phức spin thấp* (low spin) và cấu hình tương ứng được gọi là *cấu hình bất bình thường về từ tính*.

Phức này còn được gọi là *phức trường mạnh*.

Bảng II.5. **Năng lượng tách Δ, năng lượng ghép đôi điện tử trung bình P và trạng thái spin của một số phức bát diện**

Cấu hình của ion tự do	Ion	P [kcal/mol]	Phối tử	Δ [kcal/mol]	Trạng thái spin
d^4	Cr2+	67,2	H_2O	39,7	cao
	Mn^{3+}	80,8	H_2O	60,0	cao
d^5	Mn^{2+}	72,8	H_2O	22,3	cao
	Fe^{3+}	85,7	H_2O	29,1	cao
d^6	Fe^{2+}	50,3	H_2O	29,7	cao
			CN^-	94,3	thấp
	Co^{3+}	60,0	F^-	37,1	cao
			NH_3	65,8	thấp
d^7	Co^{2+}	64,3	H_2O	26,6	cao

II.6.2.3. Thuyết MO về liên kết trong phân tử phức

II.6.2.3.1. Khái quát

Lý thuyết tổng quát nhất về phức chất là thuyết MO. Ở đây, ngoài những trạng thái điện tử của ion trung tâm, các trạng thái điện tử của các phối tử cũng được sử dụng trong việc thành lập các orbital phân tử (các MO).

Một cách khái quát, từ tính đối xứng của phức người ta xét khả năng xen phủ của các orbital (thuộc ion trung tâm và các phối tử) trên cơ sở đó thành lập các MO chung cho phân tử từ việc tổ hợp tuyến tính các orbital trên. Tiếp theo, người ta vẽ giản đồ năng lượng các MO và xét cấu hình điện tử của phức, từ đó có thể biện luận và xét đoán các tính chất của phức.

Để cụ thể hóa, ta xét phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ – một ví dụ điển hình về phức bát diện.

II.6.2.3.2. Phức bát diện $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

Hệ thống toạ độ được quy định như hình II.69a.

Mỗi phân tử H_2O (phối tử) có hai cặp điện tử tự do chiếm cứ các orbital lai hóa sp^3 của nguyên tử ôxi, một trong hai orbital này có thể tham gia tổ hợp với các orbital của hạt tạo phức. Vì các orbital này có khả năng hình thành các liên kết σ nên ta kí hiệu chúng là : σ_1, σ_2, ... σ_6. Nguyên tử titan có các orbital hóa trị : 4s, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$, $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, và $3d_{yz}$.

Ta thành lập các tổ hợp của các orbital σ, thường được gọi là các orbital đối xứng hóa (kí hiệu là $\sum$) có tính đối xứng xác định cùng dạng với orbital của ion trung tâm, nghĩa là có khả năng xen phủ với orbital của nguyên tử trung tâm tạo thành các MO liên kết và phản liên kết.

Orbital 4s (Ti) có khả năng xen phủ với cả 6 orbital σ cho một MO liên kết và một MO phản liên kết.

$$\psi(\sigma_s) = c_1 4s + c_2\sum_s = c_1 4s + c_2(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)$$

$$\psi^*(\sigma_s) = c_1 4s - c_2\sum_s = c_1 4s - c_2(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)$$

Orbital $4p_z$ có khả năng xen phủ với các orbital σ_5 và σ_6

$$\psi(\sigma_z) = c_3 p_z + c_4\sum_z = c_3 p_z + c_4(\sigma_5 - \sigma_6)$$

$$\psi^*(\sigma_z) = c_3 p_z - c_4\sum_z = c_3 p_z - c_4(\sigma_5 - \sigma_6)$$

Một cách tương tự đối với các orbital $4p_x$ và $4p_y$ ta có

$$\psi(\sigma_x) = c_5 p_x + c_6\sum_x = c_5 p_x + c_6(\sigma_1 - \sigma_3)$$

$$\psi^*(\sigma_x) = c_5 p_x - c_6\sum_x = c_5 p_x - c_6(\sigma_1 - \sigma_3)$$

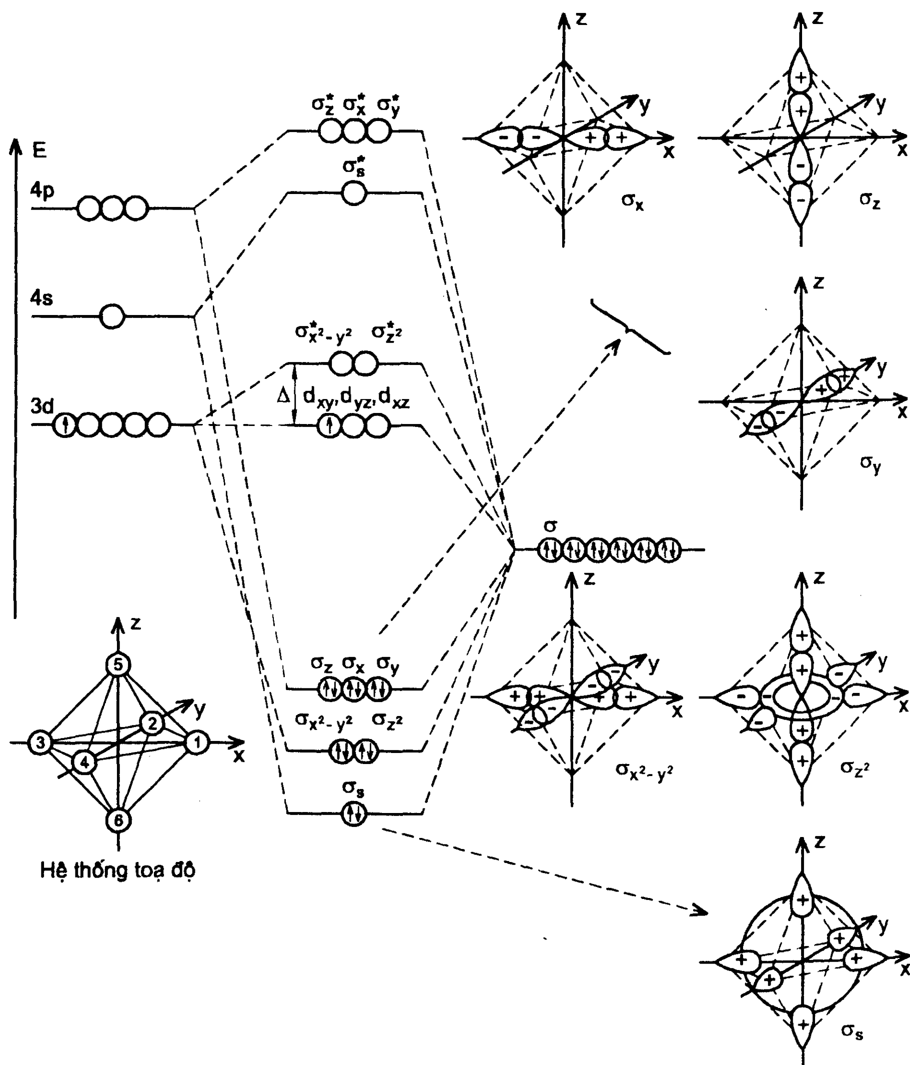
$$\psi(\sigma_y) = c_7 p + c_8\sum_y = c_7 p + c_8(\sigma_2 - \sigma_4)$$

$$\psi^*(\sigma_y) = c_7 p - c_8\sum_y = c_7 p - c_8(\sigma_2 - \sigma_4)$$

Orbital $3d_{x^2-y^2}$ có khả năng xen phủ với các orbital σ_1, σ_3, σ_2, σ_4

$$\psi(\sigma_{x^2-y^2}) = c_9 d_{x^2-y^2} + c_{10}\sum_{x^2-y^2} = c_9 d_{x^2-y^2} + c_{10}(\sigma_1+\sigma_3-\sigma_2-\sigma_4)$$

$$\psi^*(\sigma_{x^2-y^2}) = c_9 d_{x^2-y^2} - c_{10}\sum_{x^2-y^2} = c_9 d_{x^2-y^2} - c_{10}(\sigma_1+\sigma_3-\sigma_2-\sigma_4)$$



Hình II.69 : Các MO và giản đồ năng lượng các MO của phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

Orbital $3d_{z^2}$ có khả năng xen phủ với cả 6 orbital σ nhưng với mức độ xen phủ khác nhau

$$\psi(\sigma_{z^2}) = c_{11}d_{z^2} + c_{12}\sum_{z^2} = c_{11}d_{z^2} + c_{12}(2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$$

$$\psi^*(\sigma_{z^2}) = c_{11}d_{z^2} - c_{12}\sum_{z^2} = c_{11}d_{z^2} - c_{12}(2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$$

Ba orbital còn lại d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} có khả năng hình thành các liên kết π, tuy nhiên ở đây các phối tử (H_2O) không có các orbital thích hợp trong việc hình thành các MO π nên các orbital trên trở thành các MO không liên kết.

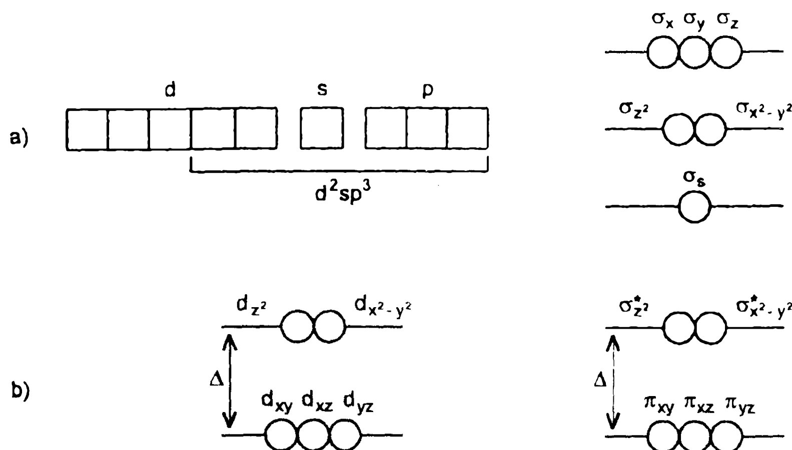
Giản đồ năng lượng MO được trình bày trên hình II.69. Mỗi orbital hóa trị của H_2O tham gia liên kết có hai điện tử và ion Ti^{3+} (d^1) có một điện tử, 13 điện tử này được phân bố trên các MO chung. Từ giản đồ năng lượng ta thấy, ở trạng thái cơ bản $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ có cấu hình :

$$\sigma_s^2, \sigma_{x^2-y^2}^2, \sigma_{z^2}^2, \sigma_x^2, \sigma_y^2, \sigma_z^2 \quad (\pi_{xy,xz,yz})^1$$

Từ cấu hình điện tử của phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ ta thấy ở trạng thái cơ bản, mức năng lượng cao nhất có điện tử là mức $\pi(d)$ và mức năng lượng thấp nhất không có điện tử là mức $\sigma^*(d)$. Trong thuyết MO, hiệu hai mức năng lượng trên cũng được kí hiệu là Δ. Sự kích thích điện tử từ $\pi(d)$ lên $\sigma^*(d)$ (sự chuyển dịch d-d) đòi hỏi sự hấp thụ ánh sáng thuộc miền khả kiến (cực đại hấp thụ nằm tại bước sóng λ = 492 mm hay số sóng $\bar{\nu}$ = 20300 cm^{-1}), vì vậy phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ có màu tím đỏ.

Đến đây ta có thể xét quan hệ giữa thuyết MO với các thuyết liên kết hóa trị và trường phối tử về phức.

Từ giản đồ năng lượng ta thấy các MO liên kết tương ứng với các orbital liên kết d^2sp^3 của thuyết liên kết hóa trị. Tuy nhiên, thuyết liên kết hóa trị không nói đến các orbital phản liên kết và do đó không giải thích được tính chất quang học của phức. Cũng từ giản đồ năng lượng ta thấy các mức t_{2g} và e_g của thuyết trường phối tử ứng với các orbital phân tử $\pi(d)$ và



Hình II.70 : a/ Quan hệ giữa các MO liên kết của thuyết MO và các orbital d^2sp^3 của thuyết liên kết hóa trị.

b/ Quan hệ giữa các MO : $\sigma^*(d)$, $\pi(d)$ của thuyết MO và các mức e_g, t_{2g} của thuyết trường phối tử.

$\sigma^*(d)$ trong thuyết MO.

Quan hệ giữa thuyết MO và hai thuyết trên được tóm tắt trong hình II. 70.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1.a. Hãy cho biết việc giải thích về liên kết trong phức chất theo thuyết liên kết hóa trị (thuyết VB)

b. Trên cơ sở của thuyết VB về phức, hãy giải thích tại sao phức $[Ni(CN)_4]^{2-}$ nghịch từ và là phức vuông phẳng trong khi phức $[NiCl_4]^{2-}$ thuận từ và là phức tứ diện.

c. Thế nào là lai hóa ngoài, thế nào là lai hóa trong ?

2. Hãy cho biết nội dung của thuyết trường phối tử về phức và ảnh hưởng của trường phối tử bát diện đến trạng thái của các điện tử d trong ion trung tâm. Ảnh hưởng này sẽ như thế nào nếu là phức tứ diện ?

3. Phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$ có năng lượng tách Δ = 94,3 kcal/mol. Phức $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ có Δ = 29,7 kcal/mol và biết rằng đối với các phức trên, năng lượng ghép điện tử P = 50,3 kcal/mol.

a. Hãy vẽ giản đồ năng lượng của hai phức, viết và ghi trên giản đồ cấu hình điện tử của hai phức đó và giải thích.

b. Hãy cho biết phức nào là phức spin cao, phức nào là phức spin thấp, phức nào thuận từ, phức nào nghịch từ, tại sao ?

4. Trên cơ sở của thuyết trường phối tử, hãy giải thích tại sao phức của các kim loại chuyển tiếp thường có màu và phức Cu^+ lại không có màu.

5. Phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$ hấp thụ ánh sáng có bước sóng λ = 3034 Å. Hãy tính năng lượng tách Δ (cho biết h = $6{,}625.10^{-34}$ J.s, c = 3.10^8 m/s).

6. Đối với phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, sự kích thích điện tử từ MO π_d lên MO σ_d^* đòi hỏi sự hấp thụ ánh sáng có bước sóng λ = 4926 Å thuộc miền khả kiến (phức có màu tím đỏ). Hãy tính số sóng của bức xạ hấp thụ và hiệu năng lượng giữa hai mức trên ra kcal/mol.

Chương III

CÁC HỆ NGƯNG TỤ : LIÊN KẾT VÀ CẤU TRÚC

Trong phần II ta đã xét liên kết trong phân tử, phần này ta sẽ xét quan hệ về liên kết trong các hệ ngưng tụ (rắn, lỏng), chủ yếu là liên kết trong tinh thể.

III.1. ĐẠI CƯƠNG VỀ TINH THỂ

III.1.1. ĐẶC TRƯNG VỀ CẤU TRÚC VI MÔ VÀ VĨ MÔ CỦA TINH THỂ

Khi làm nguội từ từ một dung dịch bão hòa hay một chất lỏng, chuyển động nhiệt của các hạt giảm, những phân tử, nguyên tử hay ion tập hợp lại và phân bố, sắp xếp thành mạng lưới không gian với một cấu trúc xác định. Khi đó ta có một *tinh thể* và quá trình đó được gọi là *quá trình kết tinh*.

Trong tinh thể, các đơn vị cấu trúc (nguyên tử, phân tử, ion) được phân bố một cách tuần hoàn theo những quy luật nhất định tạo thành một mạng lưới không gian đều đặn.

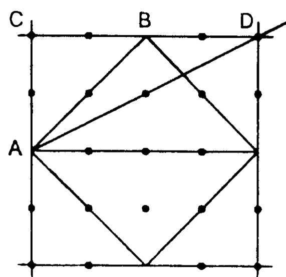
Đặc điểm này dẫn đến một tính chất đặc trưng khác là *tính dị hướng* của tinh thể.

Một vật có tính dị hướng (hay bất đẳng hướng) khi vật thể đó có tính chất khác nhau theo các phương khác nhau. Thí dụ, nhìn vào tinh thể coocđierit (một loại quặng silicat của magie $Mg_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$) theo ba phương khác nhau ta thấy có những

màu sắc khác nhau. Một tinh thể bao giờ cũng dị hướng, mặc dù có thể đẳng hướng đối với một vài tính chất nào đó, thí dụ, tinh thể muối ăn, dạng lập phương, đẳng hướng về tính chất quang học song dị hướng về tính chất cơ học, tính chất dẫn nhiệt,... Tính dị hướng hay *tính véctơ* của tinh thể cũng là một hệ quả tất yếu của cấu trúc mạng lưới vi mô của tinh thể vì trong mạng tinh thể, theo các phương khác nhau ta dễ dàng thấy rằng khoảng cách giữa các cấu tử cũng khác nhau.

Đặc điểm về cấu trúc vĩ mô của tinh thể là tính chất *có dạng của một đa diện, giới hạn bởi những mặt phẳng*. Thí dụ tinh thể muối ăn thường có dạng lập phương hay bát diện. Tính chất này cũng là một hệ quả tất yếu của cấu trúc mạng lưới tinh thể. Những mặt ngoài của tinh thể chính là những mặt lưới tương ứng trong tinh thể.

Giống như trường hợp muối ăn, trong những điều kiện kết tinh khác nhau, một loại tinh thể có thể có một số dạng bên ngoài khác nhau, nhưng khi đo góc của các tinh thể cùng loại Nicolaus Steno (Stênô) và Romé de l'Isle (Rômê đơ Lilơ) nhận thấy rằng : trong những điều kiện (nhiệt độ, áp suất) giống nhau, *góc tạo bởi hai mặt tương ứng của tinh thể cùng loại đều bằng nhau*. Đó là nội dung *định luật bảo toàn góc*.



Hình. III.1. Sơ đồ mặt lưới hai chiều.

Hai dạng tinh thể thạch anh được trình bày trong hình III.2. Mặc dù có dạng khác nhau nhưng các góc tạo bởi các mặt tương ứng đều như nhau :

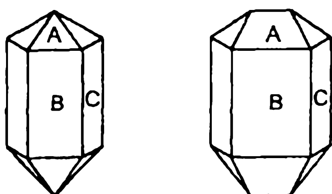
góc (A, B) = $114^{\circ}47'$, góc (A, C) = $113^{\circ}08'$,

góc (B, C) = 120°.

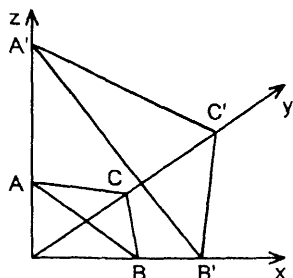
Ngoài định luật bảo toàn góc, năm 1784 Hauy còn tìm ra định luật gọi là *định luật hữu tỉ giữa các thông số : Tỷ số các*

thông số do hai mặt tinh thể cắt trên ba trục là những số hữu tỉ và đơn giản.

Ví dụ, hai mặt tinh thể ABC và A'B'C' cắt các cạnh tinh thể tại các điểm ABC và A'B'C' thì theo định luật Hauy, các tỉ số $\frac{OA}{OA'}:\frac{OB}{OB'}:\frac{OC}{OC'} = m : n : p$ là những số hữu tỉ đơn giản. Định luật bảo toàn góc cũng như định luật Hauy cũng là hệ quả tất yếu của cấu trúc vi mô gián đoạn của tinh thể.



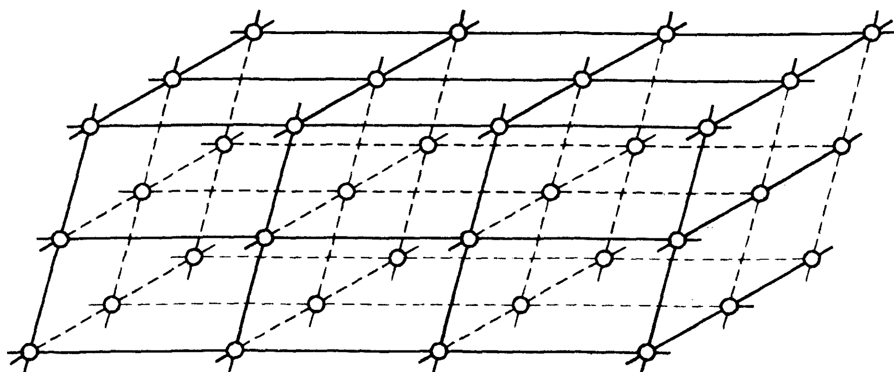
Hình III.2. Hai dạng khác nhau của tinh thể thạch anh.



Hình III.3. Định luật Hauy.

III.1.2. CÁC HỆ TINH THỂ. MẠNG LƯỚI BRAVAIS.CHỈ SỐ MILLER

III.1.2.1. Các hệ tinh thể



Hình III.4. Mạng tinh thể.

Hình III.4 là một ví dụ về một mạng lưới tinh thể. Ta thấy mạng lưới tinh thể có thể coi như được cấu tạo bởi những hình hộp mà các đỉnh là các cấu tử đồng nhất.

Một hình hộp đặc biệt gọi là *tế bào sơ đẳng* (hay ô mạng cơ sở) được xác định bằng sự kết hợp của một số điều kiện khả dĩ sau đây :

- Tế bào sơ đẳng phải có tính đối xứng cao nhất
- Số góc vuông phải lớn nhất
- Thể tích phải nhỏ nhất

Trong tinh thể học, hệ thống tọa độ được chọn là ba trục đi qua một điểm mạng và trùng với phương của ba cạnh của tế bào sơ đẳng.

Các trục a,b,c, các góc α, β, γ cũng như các cạnh a_0, b_0, c_0 của tế bào sơ đẳng (được sử dụng làm đơn vị dài ứng với các trục a, b, c) được quy định thống nhất như hình III.5. Các cạnh a_0, b_0, c_0 và các góc α, β, γ được gọi là các *hằng số mạng*.

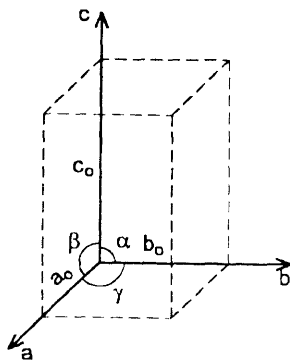
Tùy theo tương quan giữa các cạnh a_0, b_0, c_0 và các góc α, β, γ người ta, phân biệt 7 hệ thống tinh thể :

***Bảng III.1*. Các hệ thống tinh thể.**

Số thứ tự	Hệ thống tinh thể	Các cạnh	Các góc
1	Tam tà (ba xiên)	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
2	Đơn tà (một xiên)	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta \neq 90^\circ$
3	Trực thoi	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
4	Mặt thoi	$a_0 = b_0 = c_0$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
5	Sáu phương	$a_0 = b_0 \neq c_0$	$\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$
6	Bốn phương	$a_0 = b_0 \neq c_0$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
7	Lập phương	$a_0 = b_0 = c_0$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

III.1.2.2. Các mạng lưới Bravais (Brave)

Mạng lưới được vẽ trong hình III.4 là mạng lưới tam tà ($a_o \neq b_o \neq c_o$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^o$). Mỗi đỉnh của tế bào sơ đẳng là một điểm mạng. Những mạng lưới thuộc loại này được gọi là những *mạng lưới tịnh tiến Bravais đơn giản*. Ngoài những mạng lưới Bravais đơn giản còn có những mạng lưới tịnh tiến mà ở tâm của tế bào, ở tâm của mỗi mặt hay ở tâm của hai mặt đáy còn có thêm một điểm mạng. Những mạng lưới này được gọi là *mạng lưới nội tâm, mạng lưới mặt tâm và mạng lưới đáy tâm*. Năm 1850 Bravais đã xác định được sự tồn tại của 14 mạng lưới tịnh tiến khác nhau được gọi là các mạng lưới Bravais (H.III.6).



Hình III.5. Hệ tọa độ qui ước.

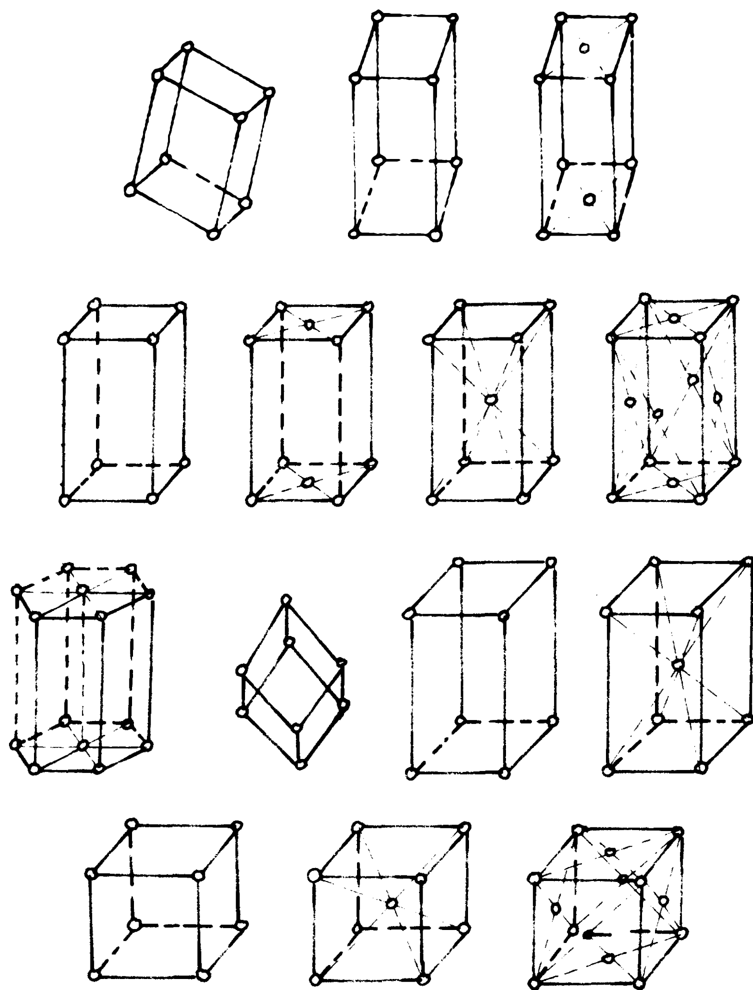
Người ta thường sử dụng các ký hiệu :

P cho các tế bào đơn giản, I cho tế bào nội tâm, F cho tế bào mặt tâm,

A, B, C cho các tế bào đáy tâm ứng với các mặt (b,c), (c,a) hay (a,b).

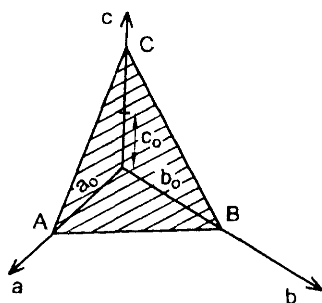
III.1.2.3. Chỉ số Miller (Mile)

Để kí hiệu các mặt lưới trong tinh thể, người ta sử dụng các chỉ số Miller. Để cụ thể ta xét thí dụ trong hình III.7. Mặt ABC cắt trục a tại a_o, cắt trục b tại b_o, cắt trục c tại $2c_o$. Vì a_o, b_o, c_o được chọn làm đơn vị dài nên mặt đó cắt các trục a, b, c tại 1, 1, 2. Trước hết ta thành lập các trị số nghịch đảo

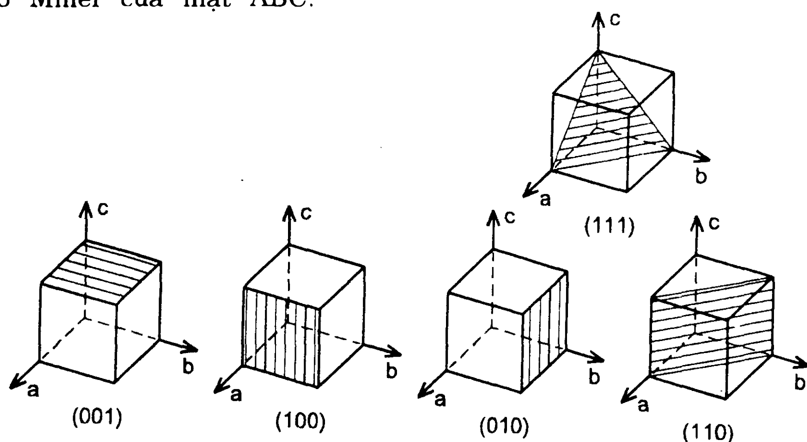


Hình III.6. Các mạng lưới Bravais.

của các tọa độ đó và ta có : $\frac{1}{1}, \frac{1}{1}, \frac{1}{2}$. Tiếp theo ta nhân những phân số thu được với bội số chung nhỏ nhất của các mẫu số và được các số nguyên 2, 2, 1. Mặt phẳng ABC trên được gọi là mặt (221) ; (hlk) = (221) là chỉ số Miller của mặt ABC.



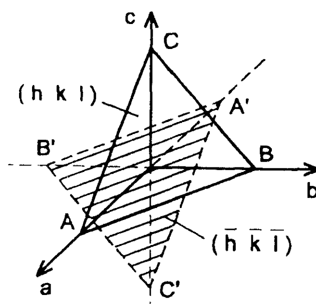
Hình III.7. Xác định chỉ số Miller (hlk).



Hình III.8.

Nếu điểm cắt tại một trục nào đó nằm ở vô cùng nghĩa là mặt phẳng nằm song song với trục trên thì chỉ số tương ứng sẽ là O.

Nếu mặt phẳng cắt trục tọa độ về phần âm của trục thì ta có chỉ số âm. Chỉ số âm được ký hiệu là $(\bar{h}\ \bar{k}\ \bar{l})$.



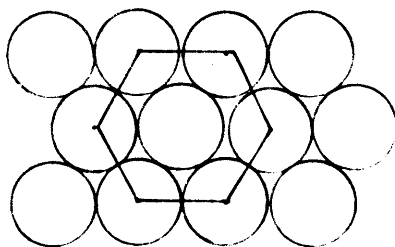
Hình III.9. Chỉ số Miller âm.

III.1.3. SỰ SẮP XẾP CÁC QUẢ CẦU SÁU PHƯƠNG VÀ LẬP PHƯƠNG KHÍT NHẤT

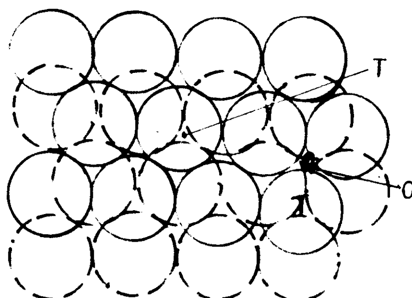
Theo một nguyên lý được gọi là *nguyên lý sắp xếp khít nhất* thì khi không có điều kiện định hướng của lực liên kết, các cấu tử của tinh thể có khuynh hướng sắp xếp sao cho khoảng không gian tự do có thể tích nhỏ nhất.

Nếu các cấu tử được coi là những quả cầu đồng nhất thì có thể có hai cách sắp xếp khít nhất. Cách thứ nhất được gọi là cách sắp xếp các quả cầu *sáu phương khít nhất* và cách thứ hai được gọi là cách sắp xếp các quả cầu *lập phương khít nhất*.

Ứng với sự sắp xếp khít nhất, đối với cả hai loại sắp xếp được nói ở trên, các quả cầu trên mỗi lớp được phân bố sao cho mỗi quả cầu tiếp xúc với 6 quả cầu khác như được trình bày trong hình III.10. Một sự sắp xếp khít hơn là không thể có.



Hình III.10. Sự phân bố các quả cầu trên mỗi lớp.



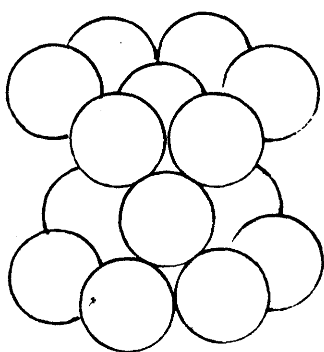
Hình III.11. Sự sắp xếp lớp thứ hai trên lớp thứ nhất.

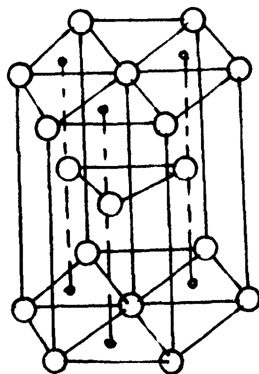
Cũng ứng với sự sắp xếp khít nhất, lớp thứ hai (lớp B) sẽ được đặt lên lớp thứ nhất (lớp A) sao cho các quả cầu của lớp trên đều nằm ở những vị trí lõm xuống ở giữa ba quả cầu thuộc lớp thứ nhất (H.III.11). Với sự sắp xếp trên, ta thấy xuất hiện

hai loại "hốc" (khoảng không gian trống). Hốc thuộc loại thứ nhất được gọi là *hốc tứ diện T* và hốc thuộc loại thứ hai gọi là *hốc bát diện O*.

Ứng với sự sắp xếp khít nhất, đối với sự phân bố của lớp thứ ba có thể có hai khả năng :

– Các quả cầu thuộc lớp thứ ba chiếm vị trí các hốc T, nghĩa là nằm trực tiếp trên các quả cầu thuộc lớp thứ nhất và cứ thế tiếp theo, các quả cầu thuộc lớp thứ tư nằm trực tiếp trên các quả cầu thuộc lớp thứ hai B, ... (H.III.12). Thứ tự các lớp có thể được kí hiệu là ABABA... Từ đó ta có một cấu trúc sáu phương và sự phân bố này được gọi là *sự sắp xếp các quả cầu sáu phương khít nhất*.



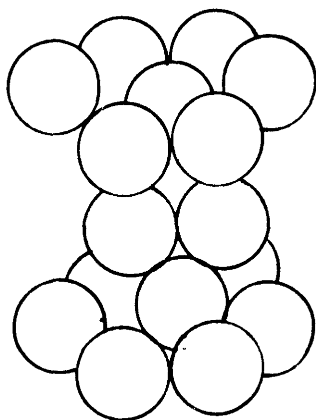


Hình III.12. Sự sắp xếp các quả cầu sáu phương khít nhất.

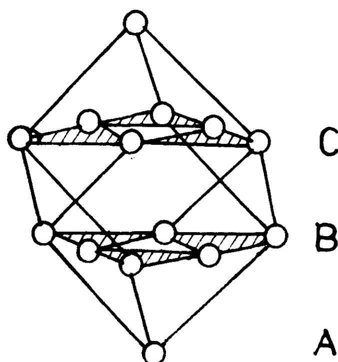
– Đối với khả năng thứ hai, lớp thứ ba được chồng lên lớp thứ hai sao cho các quả cầu của lớp này không nằm trực tiếp trên các quả cầu thuộc lớp thứ nhất mà nằm trên hốc của cả hai lớp A và B, nghĩa là chiếm các hốc bát diện O. Các quả cầu thuộc lớp tiếp theo tức là lớp thứ tư nằm trực tiếp trên các quả cầu thuộc lớp thứ nhất. Vì các quả cầu thuộc lớp thứ

ba không nằm trực tiếp trên các quả cầu thuộc lớp A và B nên lớp thứ ba được gọi là lớp C và thứ tự các lớp được kí hiệu là ABC ABC ABC... (H.III.13). Ở đây trục thẳng góc với các lớp là trục đối xứng bậc 3, đó là đường chéo của tế bào lập phương mặt tâm (H.III.14). Vì sự phân bố này đồng nhất với cách phân bố của mạng lập phương mặt tâm nên được gọi là *sự sắp xếp các quả cầu lập phương khít nhất.*

Khái niệm về sự phân bố quả cầu khít nhất được sử dụng trong việc mô tả cấu trúc tinh thể kim loại và cấu trúc của mạng lưới nguyên tử khí trơ cũng như trong việc giải thích cấu trúc của các tinh thể có các cấu tử giống nhau.



Hình III.13. Sự sắp xếp các quả cầu lập phương khít nhất.



Hình III.14. Vị trí các lớp trong tế bào sơ đẳng lập phương mặt tâm.

III.1.4. CÁC LOẠI GIỚI HẠN VỀ LIÊN KẾT TRONG TINH THỂ

Như ta đã biết, các vật thể rắn cấu tạo từ những nguyên tử phân tử hay ion và ở trạng thái rắn, giữa các cấu tử cơ bản trên có những tương tác xác định. Nếu những tương tác này

Bảng III.2. **Bốn loại giới hạn về liên kết trong tinh thể.**

Loại liên kết	Cấu tử	Ví dụ	Cấu trúc tinh thể	Các tính chất đặc trưng
Ion Tương tác tĩnh điện Liên kết không định hướng	Ion dương hay âm	NaCl	Cấu trúc có đối xứng lập phương. Các yếu tố quyết định : độ lớn ion, tỉ lượng. Số phối trí : 6, 8	Rắn, giòn, nhiệt độ nóng chảy cao. Chỉ hòa tan trong dung môi phân cực. Cách điện. Dẫn điện ở trạng thái nóng chảy
Cộng hóa trị Liên kết cộng hóa trị ba chiều. Liên kết định hướng	Nguyên tử (thuộc nhóm IV)	Kim cương Ge	Một loại cấu trúc duy nhất : mạng lưới kim cương lập phương	Rắn, nhiệt độ nóng chảy cao, không tan trong hầu hết các dung môi. Cách điện, bán dẫn
Kim loại Liên kết giữa ion dương và các điện tử tự do. Liên kết không định hướng	Nguyên tử với một đến ba điện tử ngoài cùng	Cu	Ba loại cấu trúc : - Lập phương khít nhất (lập phương mặt tâm) - Lập phương nội tâm - Lục phương khít nhất Số phối trí : 12, 8	Rắn, nhiệt độ nóng chảy cao, dễ kéo sợi, dễ dát mỏng, dễ dẫn điện. Ánh kim. Chỉ tan trong kim loại lỏng
Tương tác giữa các phân tử	Phân tử Nguyên tử khí trơ	CO Ne	Cấu trúc phụ thuộc vào cấu tạo phân tử : - Khí trơ : lập phương khít nhất - Phân tử hai nguyên tử : trục thoi - Các phân tử lớn thường là đơn tà	Mềm, nhiệt độ nóng chảy thấp. Tan trong dung môi phân cực và không phân cực.

dẫn đến sự phân bố các hạt một cách tuần hoàn theo những qui luật nhất định tạo thành một mạng lưới không gian đều đặn thì ta sẽ có trạng thái tinh thể.

Lý thuyết về liên kết trong tinh thể có nhiệm vụ cơ bản là từ lí thuyết về các tương tác hóa học trong tinh thể, giải thích và tiên đoán về cấu trúc và tính chất của tinh thể cần xét. Một sự giải thích chính xác vấn đề này hiện nay chưa thể thực hiện được. Tuy nhiên, người ta có thể tìm những lời giải gần đúng cho bài toán trên bằng cách phân loại các tương tác trong tinh thể và dựa trên việc sử dụng các mô hình giới hạn về các loại liên kết để biện luận về cấu trúc và tính chất của tinh thể.

Một số đặc trưng của bốn mô hình giới hạn về các tương tác hóa học trong tinh thể mà đại diện của chúng là natri clorua, kim cương, đồng và nêon được tóm tắt trong bảng III.2.

Tuy nhiên ta cần lưu ý rằng, quan hệ liên kết trong tinh thể thường không trùng với một trong các loại giới hạn trên và được coi là dạng chuyển tiếp hay các dạng trung gian của các loại liên kết này.

III.2. TINH THỂ ION

III.2.1. LIÊN KẾT HÓA HỌC TRONG TINH THỂ ION

III.2.1.1. Mô hình ion và sự hình thành liên kết ion trong tinh thể

Nhiều hợp chất kết tinh có thể được mô tả một cách gần đúng bằng *mô hình ion*.

Hợp chất được tạo thành bởi những cation và anion tích điện hình cầu có một bán kính xác định.

Tương tác giữa các ion là lực tĩnh điện Coulomb không định hướng.

Những hợp chất thích ứng với mô hình trên được hình thành từ những nguyên tử có *hiệu độ âm điện lớn*. Trong trường hợp giới hạn, điện tử hóa trị của nguyên tử có độ âm điện nhỏ được chuyển hoàn toàn sang các orbital nguyên tử của nguyên tử có độ âm điện lớn và từ đó xuất hiện những ion trái dấu. Vì điện trường của các ion đối xứng cầu nên các ion được bao quanh bởi các ion tích điện trái dấu và từ đó dẫn đến sự tập hợp các ion thành một *tinh thể ion*.

Vì những kim loại kiềm được coi là những kim loại điển hình và các halogien được coi là những phi kim điển hình nên mô hình ion nói trên là một mô hình gần đúng khá tốt cho các hợp chất kiềm halogenua. Ngoài ra mô hình này cũng có thể sử dụng cho những hợp chất được cấu tạo từ những nguyên tử có hiệu độ âm điện tương đối lớn.

III.2.1.2. Năng lượng mạng lưới

Năng lượng mạng lưới của một hợp chất ion kết tinh là năng lượng được giải phóng trong quá trình hình thành một mol phân tử tinh thể từ những ion riêng rẽ.

Về trị số tuyệt đối, năng lượng này bằng năng lượng cần thiết để phá vỡ một mol phân tử tinh thể ion thành những ion riêng biệt. Đối với NaCl chẳng hạn, U_{ml} = −183 kcal/mol.

Giá trị của năng lượng mạng lưới quyết định độ bền, độ hòa tan và nhiều tính chất khác của tinh thể.

Năng lượng mạng lưới tinh thể có thể được xác định bằng cách tính toán lý thuyết và từ các dữ kiện thực nghiệm.

III.2.1.2.1. Lý thuyết về năng lượng mạng lưới

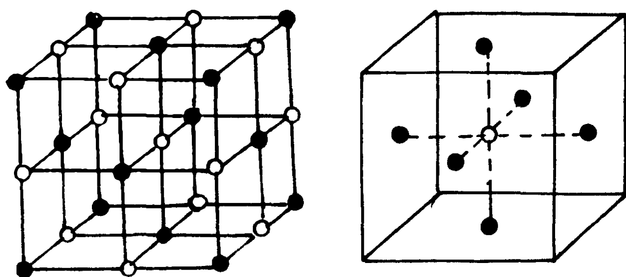
Cơ sở lý thuyết về năng lượng mạng lưới được Born và Landé (Boóc và Landê) xây dựng năm 1918 trên cơ sở mô hình tĩnh điện nói trên.

Để thành lập các hệ thức định lượng về năng lượng mạng lưới, ta có thể xuất phát từ thí dụ về tinh thể NaCl.

Như ta đã biết, đối với phân tử ion NaCl riêng rẽ thì thế năng tương tác tĩnh điện được tính theo hệ thức :

$$U = -\frac{e^2}{r}$$

Để tính năng lượng mạng lưới, ta xét một trong những ion Na^+ trong mạng lưới tinh thể NaCl. Từ hình III.15 ta thấy mỗi ion Na^+ được bao quanh bởi 6 ion Cl^- với khoảng cách là r, 12 ion Na^+ với khoảng là $r\sqrt{2}$, 8 ion Cl^- với khoảng cách là $r\sqrt{3}$, 6 ion Na^+ với khoảng cách là 2r, 24 ion Cl^- với khoảng cách là $r\sqrt{5}$ và những ion Na^+, Cl^- khác ở xa hơn với những khoảng cách xác định. Do đó năng lượng tương tác Coulomb của một ion với những ion khác trong mạng lưới NaCl được tính theo hệ thức :



Hình III.15. Mạng lưới NaCl.

$$U = -\frac{e^2}{r}\left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} \ldots\right)$$

Biểu thức trong ngoặc là một chuỗi hội tụ và có giới hạn bằng 1,748. Như vậy, đối với NaCl ta có :

$$U = -1{,}748\frac{e^2}{r}$$

Trong trường hợp chung, đối với những hợp chất ion dạng $A^{z+}B^{z-}$ (đối với NaCl) z = 1) ta có : $U = -Az^2e^2/r$

và ứng với một mol phân tử của hợp chất với N cation và N anion, thế năng tương tác Coulomb được tính theo hệ thức :

$$U = -\frac{NAz^2e^2}{r} \quad (1)$$

Hằng số A được gọi là hằng số Madelung (Ma-đơ-lung đã tính được hằng số này đầu tiên cho trường hợp NaCl, A = 1,748).

Hằng số Madelung chỉ phụ thuộc vào tính chất đối xứng của tinh thể và do đó có thể có giá trị như nhau đối với những hợp chất khác nhau.

Bằng phương pháp phân tích cấu trúc rơngen, người ta có thể xác định được hằng số Madelung và khoảng cách hạt nhân trong các tinh thể ion.

Đối với NaCl, A = 1,748; đối với CsCl, A = 1,763; đối với CaF, A = 2,520 ...

Như ta đã biết, ở khoảng cách nhỏ, do tương tác giữa các lớp vỏ điện tử nên ngoài lực hút tĩnh điện, giữa các ion còn có lực đẩy tương hỗ. Vì lực đẩy giữa các ion giảm nhanh khi khoảng cách tăng nên khi tính năng lượng đẩy, ta chỉ cần chú ý đến sự tương tác giữa một ion với những ion láng giềng gần nhất. Ta cũng đã biết năng lượng đẩy có thể tính theo hệ thức :

$$U_d = \frac{B}{r^n} \quad (2)$$

Trong đó hằng số B được xác định từ điều kiện cân bằng giữa lực hút và lực đẩy tại khoảng cách cân bằng r_0, hằng số n phụ thuộc vào "mật độ điện tử" của ion tương ứng và được gọi là *hệ số Born*. Giá trị của n có thể được xác định bằng thực nghiệm từ độ chịu nén của tinh thể ion. Đối với LiF, n =

5,9 ; đối với NaCl, n = 9,1, ; đối với NaBr, n = 9,5

Từ các hệ thức (1) và (2) ta sẽ có :

$$U = -\frac{NAz^2e^2}{r} + \frac{NB}{r^n}$$

Ở trạng thái cân bằng của tinh thể ($r = r_o$), lực hút và lực đẩy giữa các ion triệt tiêu lẫn nhau và từ đó năng lượng mạng lưới đạt được giá trị cực tiểu :

$$\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_o} = \frac{NAz^2e^2}{r_o^2} - \frac{nNB}{r_o^{n+1}} = 0$$

Từ đó ta có :

$$U_{ml} = \frac{NAz^2e^2}{r_o}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Hệ thức này được gọi là *hệ thức Born-Landé.*

Đối với các hợp chất kiềm halogenua, giá trị lý thuyết thu được từ hệ thức trên khá phù hợp với giá trị thu được từ thực nghiệm (sẽ nói ở dưới).

Tiếp theo đó, *Born và Mayer* (Boóc, Maye) đã đưa thêm số hạng $-\frac{a}{r^6}$ đặc trưng cho tương tác Van der Waals và thay số hạng B/r^n đặc trưng cho năng lượng đẩy bằng số hạng be^{-cr} vào hệ thức Born – Landé để xây dựng hệ thức mới gọi là *hệ thức Born-Mayer*

$$U_{ml} = N\left(\frac{-Az^2e^2}{r} - \frac{a}{r^6} + be^{-cr}\right)$$

trong đó a, b, c là những hằng số xác định từ thực nghiệm. Tuy nhiên, vì những tương tác Van der Waals thường rất yếu nên sự sai khác giữa hai giá trị U_{ml} thu được từ hai hệ thức trên thường rất nhỏ.

Vì một số hằng số trong các hệ thức trên phải xác định từ thực nghiệm nên người ta cố gắng tìm những hệ thức gần đúng đơn giản hơn để xác định U_{ml}.

Theo Kapustinski, có thể coi hằng số Madelung tỉ lệ với số ion trong đơn vị công thức (phân tử) của hợp chất và hệ số Born n được coi là như nhau đối với tất cả các hợp chất. Từ đó, Kapustinski đưa ra công thức :

$$U = -256{,}1 \frac{z_c z_a \sum v}{r_a + r_c} \ [\text{kcalmol}^{-1}]$$

Trong đó z_a, z_c là hóa trị của cation và anion

r_a, r_c là bán kính của cation và anion (tính ra Å)

$\sum v$ là số các ion trong đơn vị công thức (với $CaCl_2$ chẳng hạn thì $\sum v = 3$)

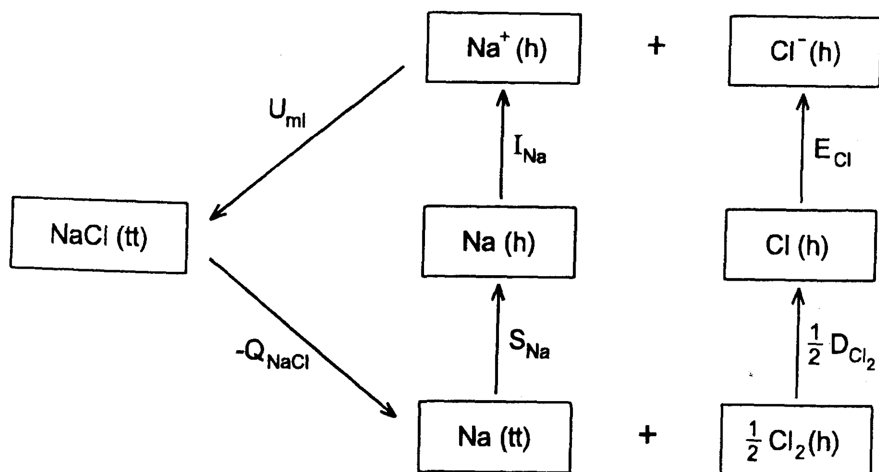
Ngoài công thức trên, năm 1943 Kapustinski còn đưa ra công thức chi tiết sau :

$$U_{ml} = -287{,}2 \frac{z_c z_a \sum v}{r_a + r_c}\left(1 - \frac{0{,}345}{r_c + r_a}\right)$$

III.2.1.2.2 Chu trình Born – Haber

Việc xác định trực tiếp năng lượng mạng lưới bằng thực nghiệm gặp nhiều khó khăn, tuy nhiên người ta có thể liên hệ U_{ml} với các dạng năng lượng khác (có thể xác định được bằng thực nghiệm) bằng một chu trình được gọi là chu trình Born – Haber do Born và Haber đưa ra năm 1919, từ đó tính năng lượng mạng lưới từ các dữ kiện thực nghiệm trên. Để cụ thể, ta lấy trường hợp NaCl làm ví dụ.

Xuất phát từ trạng thái tinh thể NaCl (tt) và hình dung là sau một số quá trình phản ứng tiếp diễn, natri clorua lại trở về trạng thái xuất phát. Sự tiếp diễn những phản ứng trên được gọi là chu trình Born – Haber và được biểu diễn như sơ đồ trình bày trong hình III.16



Hình III.16. Chu trình Born – Haber đối với NaCl.

Như chúng ta đã biết, năng lượng được giải phóng trong quá trình hình thành tinh thể từ sự tương tác giữa clo và natri được gọi là năng lượng hình thành hóa học Q_{NaCl}. Đối với quá trình ngược lại, hiệu ứng năng lượng sẽ là $-Q_{NaCl}$.

Khi đưa một mol tinh thể Na(tt) sang dạng hơi Na(h) ta phải cung cấp một năng lượng bằng S_{Na} (S là năng lượng thăng hoa). Đối với clo, trong quá trình phân ly phân tử thành nguyên tử, năng lượng tiêu tốn đối với nửa mol phân tử sẽ là $\frac{1}{2}D_{Cl_2}$ (D là năng lượng phân ly).

Khi chuyển natri nguyên tử sang ion Na^+ cũng cần một năng lượng bằng I_{Na} (I là năng lượng ion hóa) và ngược lại, trong quá trình nhận điện tử để thành ion âm Cl^-, một mol nguyên tử clo giải phóng một năng lượng bằng E_{Cl} (E là ái lực điện tử).

Cuối cùng, như chúng ta đã biết, trong quá trình hình thành một mol phân tử NaCl tinh thể từ những ion Na^+ và Cl^- ở thể hơi, hệ thống tỏa ra một năng lượng bằng U_{ml}.

Vì sau một chu trình, tổng các biến thiên năng lượng bằng không nên ta sẽ có :

$$-Q_{NaCl} + S_{Na} + I_{Na} + \frac{1}{2}D_{Cl_2} + E_{Cl} + U_{ml} = 0$$

hay $$U_{ml} = Q_{NaCl} - S_{Na} - I_{Na} - \frac{1}{2}D_{Cl_2} - E_{Cl}$$

Hệ thức này cho ta thấy là từ việc xác định bằng thực nghiệm các biến thiên năng lượng Q, S, I, D và E ta có thể tính được năng lượng mạng lưới của tinh thể.

III.2.2. CẤU TRÚC TINH THỂ ION

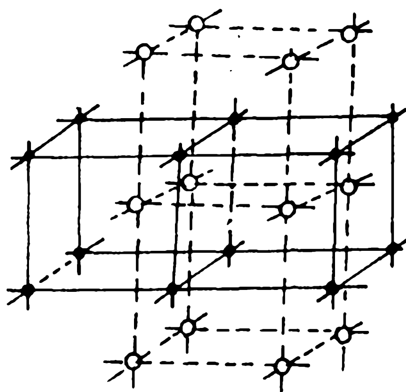
III.2.2.1. Khái quát

Về nguyên tắc chung, một hợp chất ion xác định sẽ kết tinh theo một dạng mạng lưới nào đó mà với mạng lưới này, hệ thống đạt được trạng thái có năng lượng cực tiểu. Trạng thái này sẽ đạt được khi một số lớn nhất các ion trái dấu tiếp xúc nhau (số phối trí lớn nhất) và các ion cùng dấu không bị "chèn ép" vào nhau. Vì vậy, do tính không định hướng của lực tĩnh điện nên cấu trúc của tinh thể ion về căn bản do điều kiện hình học (tương quan bán kính) quyết định. Dưới đây ta chỉ xét cấu trúc của hai loại tinh thể ion điển hình nhất là tinh thể CsCl và tinh thể NaCl.

III.2.2.2. Tinh thể CsCl

Trong mạng lưới CsCl (H.III.17), mỗi loại ion Cs^+ và Cl^- tạo thành một mạng lưới lập phương đơn giản. Hai mạng lưới này lồng vào nhau, trong đó đỉnh của tế bào do một loại ion tạo nên nằm ở tâm của tế bào tạo bởi các ion trái dấu. Mỗi ion

như vậy được bao quanh bởi 8 ion trái dấu, số phối trí trong trường hợp này là 8. Nếu gọi a là cạnh của hình lập phương (tế bào sơ đẳng) và r^+, r^- là bán kính của cation và anion thì ứng với các điều kiện cực tiểu về năng lượng (các ion trái dấu tiếp xúc nhau, các ion cùng dấu không "chèn ép" nhau) ta sẽ có :



Hình III.17. Mạng lưới CsCl

$$2r^- \leqslant a$$

và $$2(r^- + r^+) = a\sqrt{3} \text{ hay } a = \frac{2}{\sqrt{3}}(r^- + r^+)$$

Do đó, ta có :

$$2r^- \leqslant \frac{2}{\sqrt{3}}(r^- + r^+)$$

hay $$1 \leqslant \frac{1}{\sqrt{3}}\left(1 + \frac{r^+}{r^-}\right)$$

hay $$\frac{r^+}{r^-} \geqslant \sqrt{3} - 1$$

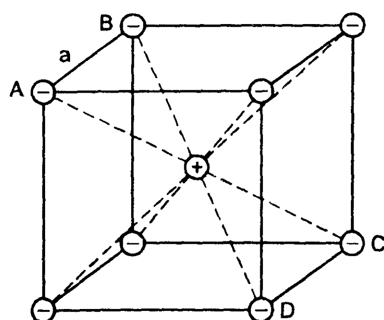
tức là : $$\frac{r^+}{r^-} \geqslant 0{,}732$$

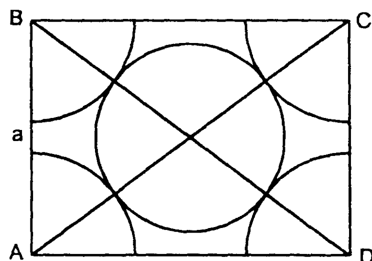
Như vậy, cấu trúc mạng lưới ion kiểu CsCl sẽ được hình thành khi có điều kiện trên.

(Đối với CsCl ta có : $\dfrac{r_{Cs^+}}{r_{Cl^-}} = \dfrac{1{,}69\mathring{A}}{1{,}81\mathring{A}} = 0{,}93$).

Trên thực tế mô hình trên khá phù hợp với thực nghiệm.

Trong trường hợp $\frac{r^+}{r^-} = 0,732$ thì các ion khác dấu cũng như các ion cùng dấu tiếp xúc nhau. Trên thực tế, không có hợp chất nào thỏa mãn điều kiện này.





Hình III.18. Mạng lưới CsCl, – ion Cl^-, + ion Cs^+

III.2.2.3. Mạng lưới NaCl

Ứng với tỉ số bán kính $\frac{r^+}{r^-}$ nhỏ hơn trị số giới hạn trên, ta sẽ có kiểu cấu trúc NaCl với số phối trí nhỏ hơn.

Trong tinh thể NaCl, mỗi loại ion tạo thành một mạng lưới lập phương mặt tâm. Hai mạng lưới này lồng vào nhau và nếu tịnh tiến một mạng lưới trên đi một đoạn $\frac{a}{2}$ (a là cạnh hình lập phương trên) theo một trục thì mạng lưới này sẽ trùng với mạng lưới kia (hình III.19).

Từ hình III.19 a, b, c ta thấy mỗi ion được bao quanh bởi 6 ion khác dấu gần nhất nằm tại 6 đỉnh của một một bát diện đều mà tâm là ion trên.

Ở đây ta có : $2r^- \leqslant \dfrac{a\sqrt{2}}{2}$

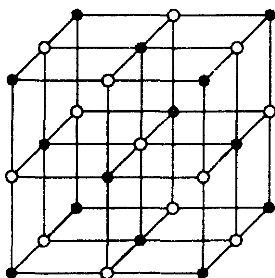
và khi hai ion khác dấu tiếp xúc nhau ta có :

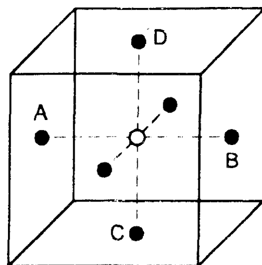
$$2(r^- + r^+) = a$$

Do đó : $$2r^- \leqslant (r^- + r^+)\sqrt{2}$$

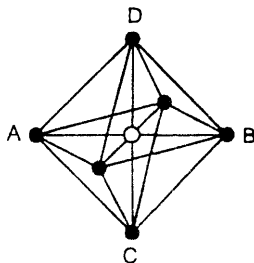
hay : $$1 \leqslant \left(1 + \frac{r^+}{r^-}\right)\frac{\sqrt{2}}{2}$$

hay : $$\frac{r^+}{r^-} \geqslant \sqrt{2} - 1 = 0{,}414$$

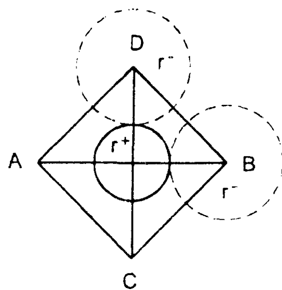

a)



b)



c)



d)

Hình III.19. Mạng lưới NaCl.

Như ta đã biết, nếu tỉ số $\frac{r^+}{r^-} \geqslant 0,732$ thì hợp chất kết tinh theo mạng lưới CsCl, vì vậy mạng lưới ion kiểu NaCl được hình thành khi có điều kiện :

$$0,414 \leqslant \frac{r^+}{r^-} < 0,732$$

Đối với NaCl ta có : $\frac{r_{Na^+}}{r_{Cl^-}} = \frac{0,95\mathring{A}}{1,81\mathring{A}} = 0,54.$

Nhiều hợp chất ion AB kết tinh theo dạng mạng lưới NaCl (≈ 200 hợp chất).

III.2.3. TÍNH CHẤT CỦA TINH THỂ ION

Những tính chất của các hợp chất ion được quyết định bởi cấu trúc của tinh thể và lực tương tác giữa các ion trong tinh thể.

Do lực tương tác tĩnh điện giữa các ion tương đối lớn nên các hợp chất ion có độ rắn, nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi tương đối cao, độ giãn nở nhiệt cũng như khả năng chịu nén nhỏ.

Vì nhiệt độ nóng chảy là nhiệt độ mà ở đấy năng lượng dao động nhiệt đủ để phá vỡ mạng lưới tinh thể nên nếu giá trị tuyệt đối của năng lượng mạng lưới càng lớn thì nhiệt độ nóng chảy càng cao. Điều này cũng đúng đối với nhiệt độ sôi.

Hệ số giãn nở cũng phụ thuộc vào năng lượng mạng lưới. Hệ số giãn nở càng lớn khi điện tích của các ion càng nhỏ và khoảng cách giữa các ion càng lớn.

Vì khoảng cách các ion tăng theo thứ tự NaF, NaCl, NaBr, NaI nên hệ số giãn nở cũng tăng theo thứ tự trên.

Bảng III.3. **Quan hệ giữa năng lượng mạng lưới và nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy (°C)**

Tinh thể	U_{ml} kcal/mol	Nhiệt độ sôi	Nhiệt độ nóng chảy
NaF	-217	1695	992
NaCl	-183	1441	800
NaBr	-176	1393	747
NaI	-164	1300	662
KCl	-168	1417	770
KBr	-161	1381	742

Vì trong ion, các điện tử chuyển động trên những orbital nhất định nên ở trạng thái tinh thể, các hợp chất ion không dẫn điện nhưng ở trạng thái nóng chảy, do sự vận chuyển của các ion nên chúng là những chất dẫn điện. Đó là đặc điểm của các hợp chất ion.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP (III.1 VÀ III.2)

1. Hãy cho biết đặc điểm về cấu trúc vi mô và vĩ mô của tinh thể.

2. Thế nào là tính dị hướng và tại sao tinh thể lại có tính dị hướng.

3. Hãy phân biệt 7 hệ tinh thể và 14 mạng lưới tịnh tiến Bravais.

4. Hãy cho biết chỉ số Miller của mặt lưới song song với hai trục a, c và của mặt lưới cắt ba trục tọa độ a, b, c tại $2a_0$, b_0, c_0.

5. Hãy phân biệt hai cách sắp xếp các quả cầu sáu phương và lập phương khít nhất.

6. Hãy cho biết các loại liên kết trong tinh thể và nêu các thí dụ về các loại liên kết đó.

7. Hãy cho biết mô hình về liên kết ion. Thế nào là năng lượng mạng lưới.

8. Hãy cho biết hệ thức Born – Landé và công thức Kapustinski xác định năng lượng mạng lưới của tinh thể ion.

9. Hãy vẽ sơ đồ biểu diễn chu trình Born – Haber đối với tinh thể NaCl.

10. Hãy mô tả mạng lưới CsCl và cho biết ứng với mỗi tế bào sơ đẳng có mấy ion Cs^+, mấy ion Cl^-.

11. Hãy mô tả mạng lưới NaCl và hãy cho biết ứng với mỗi tế bào sơ đẳng có mấy ion Na^+, mấy ion Cl^-.

12. Hãy cho biết một số tính chất đặc trưng của tinh thể ion.

III.3. TINH THỂ KIM LOẠI

III.3.1. LIÊN KẾT HÓA HỌC TRONG TINH THỂ KIM LOẠI

III.3.1.1. Khái quát

Khoảng 76% các nguyên tố hóa học là những kim loại. Đa số các nguyên tử kim loại chỉ có một số ít (từ 1 đến 3) điện tử hóa trị s và p và do đó, trong nguyên tử còn có những orbital nguyên tử tự do không có điện tử. Nguyên tử kim loại có năng lượng ion hóa nhỏ (< 10 eV), dễ nhường điện tử để trở thành một ion dương.

Vì tinh thể kim loại được cấu tạo bởi các hạt giống nhau, với lực liên kết không định hướng nên mạng lưới được hình thành có số phối trí lớn.

Dưới đây ta xét các mô hình khác nhau về liên kết trong tinh thể kim loại (chủ yếu là mô hình dải năng lượng).

III.3.1.2. Mô hình "khí điện tử"

Mô hình "khí điện tử" về liên kết trong kim loại đã được Drude và Lorentz (Đruđơ và Loren) đưa ra từ đầu thế kỉ này sau khi phát minh ra điện tử.

Theo mô hình này, các điện tử liên kết yếu trong nguyên tử kim loại có khả năng tách khỏi các nguyên tử và di động tương đối tự do trong tinh thể tạo thành một "đám khí điện tử". Sự tương tác giữa các điện tử này và các ion dương kim loại là nguyên nhân của lực liên kết kim loại. Trên cơ sở mô hình này, người ta có thể giải thích một cách định tính tính dễ dẫn điện, dễ dẫn nhiệt cũng như tính đàn hồi và tính dẻo của tinh thể kim loại. Tuy nhiên, với mô hình đơn giản trên, lí thuyết kinh điển gặp nhiều khó khăn trong việc giải thích một số tính chất khác của kim loại, đặc biệt là nhiệt dung của kim loại.

Thật vậy, theo thuyết động học các chất khí với sự sử dụng phép thống kê Maxwell - Boltzmann thì trong tinh thể kim loại, các điện tử tự do (khí một hạt) phải có phần đóng góp vào nhiệt dung chung của tinh thể kim loại là 3/2 R (đối với một mol điện tử), điều này mâu thuẫn với các kết quả thực nghiệm. Trên thực tế, theo định luật Dulong, Petit (Đuylông, Pơti, 1918) thì các đơn chất rắn có nhiệt dung gần như không đổi và có giá trị trung bình chỉ bằng 6,2 cal/mol.K, nghĩa là phần đóng góp của các "khí điện tử" vào nhiệt dung chung của kim loại không đáng kể. Mâu thuẫn trên cũng cho thấy lí thuyết về liên kết trong kim loại phải được xây dựng trên cơ sở lí thuyết lượng tử, áp dụng phép thống kê Fermi-Dirac thay cho phép thống kê kinh điển Maxwell - Boltzmann.

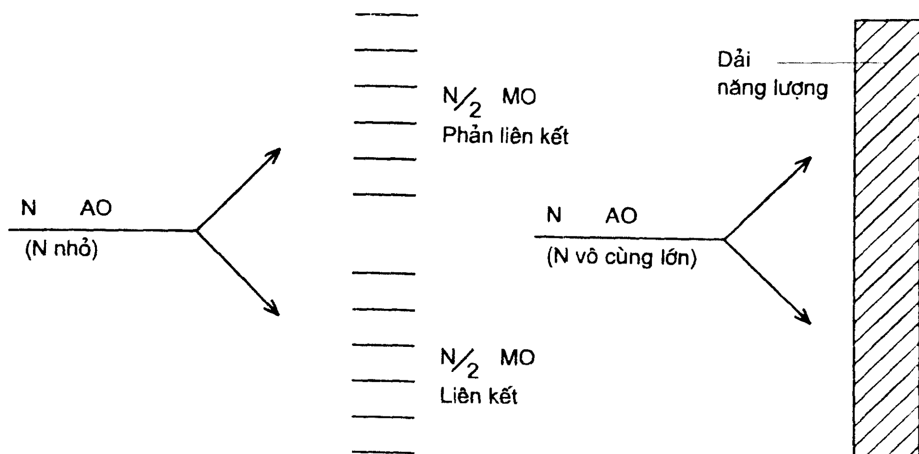
III.3.1.3. Mô hình dải năng lượng

Vì lí thuyết về liên kết trong tinh thể kim loại phải được xây dựng trên cơ sở lí thuyết lượng tử nên ngay sau khi có

CHLT, người ta đã sử dụng mô hình "giếng thế" (đã học) vào việc giải gần đúng bài toán về điện tử trong kim loại. Mặc dù mô hình "giếng thế" là một mô hình đã được đơn giản hóa một cách triệt để nhưng với mô hình này, kết quả tính toán đã cho phép giải thích đặc điểm về nhiệt dung thực tế của kim loại. Dưới đây ta không xét mô hình này mà xét lí thuyết tổng quát, chính xác hơn về liên kết trong kim loại là mô hình dải năng lượng.

Với quan niệm về các điện tử không định cư, thuyết MO rất thích hợp trong việc mô tả các quan hệ liên kết trong tinh thể kim loại. Ở đây, các trạng thái điện tử cũng được hình dung như các trạng thái điện tử π không định cư trong benzen hay trong các hệ điện tử π không định cư khác.

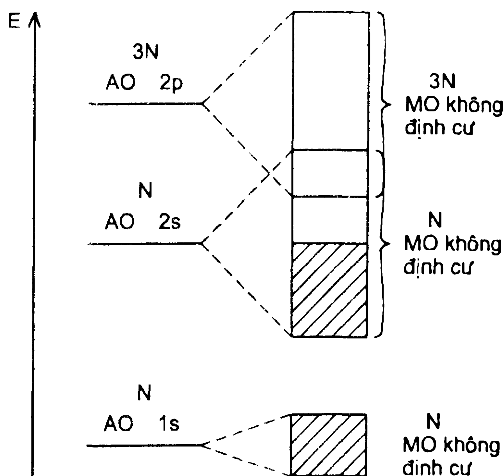
Ta đã biết đối với phân tử, sự tổ hợp N orbital nguyên tử sẽ cho N/2 MO liên kết và N/2 MO phản liên kết với các mức năng lượng rời rạc, gián đoạn.



Hình III.20 : Sự hình thành dải năng lượng của các MO không định cư trong kim loại

Đối với tinh thể kim loại, số nguyên tử là vô cùng lớn và do đó số AO cũng vô cùng lớn. Sự tổ hợp các AO này sẽ cho một số vô cùng lớn các MO liên kết cũng như các MO phản liên kết và cũng do đó hiệu các mức năng lượng trở nên vô cùng nhỏ. Khi đó, sự phân bố các mức năng lượng gần như liên tục và tập hợp các mức năng lượng nằm sát nhau này được gọi là dải năng lượng (khoảng cách giữa các nguyên tử càng lớn thì lực tương tác càng yếu và hiệu năng lượng giữa MO phản liên kết thấp nhất và MO liên kết cao nhất càng nhỏ. Vì vậy, đối với các kim loại có sự xen phủ các dải năng lượng).

Hình III.21 mô tả sự xuất hiện các dải năng lượng trong tinh thể Liti ($1s^2 2s^1$). Ở đây 2N điện tử 1s chiếm cứ tất cả các MO liên kết và phản liên kết. Vì orbital 2s chỉ có một điện tử nên dải năng lượng của các MO tương ứng chỉ mới nửa bão hòa.



Hình III.21 : Các dải năng lượng của các MO không định cư trong tinh thể Liti

Tóm lại, trên cơ sở mô hình dải năng lượng, ta thấy liên kết kim loại được đặc trưng bởi sự hình thành các MO không định cư giải tỏa trong toàn tinh thể. Như vậy, mỗi điện tử hóa

trị đều tương tác với tất cả các nguyên tử trong tinh thể và lực liên kết bắt nguồn từ tương tác đó không có tính định hướng.

III.3.2. CẤU TRÚC CỦA CÁC TINH THỂ KIM LOẠI

Như ta đã biết, tinh thể kim loại được cấu tạo bởi các hạt giống nhau và lực liên kết trong kim loại không có tính định hướng, cũng không bị ràng buộc bởi điều kiện trung hòa điện tích như trường hợp liên kết ion. Đó là những điều kiện thuận lợi đối với sự phân bố các cấu tử theo cách sắp xếp các quả cầu khít nhất, ứng với một số phối trí cực đại.

Trên thực tế, có khoảng 60 kim loại đạt được cấu trúc đó. Vì tinh thể đặc trưng cho sự phân bố các quả cầu lập phương khít nhất là tinh thể đồng và tinh thể đặc trưng cho sự phân bố các quả cầu sáu phương khít nhất là magie nên cấu trúc thứ nhất được gọi là *cấu trúc đồng* và cấu trúc sau được gọi là *cấu trúc magie*. Trong cả hai trường hợp số phối trí đều là 12.

Sự khác nhau về khoảng cách giữa các nguyên tử trong hai loại cấu trúc trên rất ít, vì vậy có kim loại (Sc, Ca, La ...) kết tinh theo cả hai dạng.

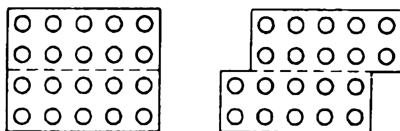
Một số kim loại, với bán kính nguyên tử tương đối lớn, kết tinh theo dạng mạng lưới lập phương nội tâm (*cấu trúc Vonfram*) với 8 nguyên tử láng giềng gần nhất. Trong trường hợp này, sự sắp xếp các nguyên tử kém khít hơn hai loại cấu trúc trên, điều đó cho thấy điều kiện phân bố đặc khít nhất là yếu tố quan trọng nhưng không phải là yếu tố duy nhất quyết định sự hình thành một mạng lưới tinh thể. Nhiều tính chất đặc trưng của nguyên tử như bán kính nguyên tử, cấu hình điện tử hóa trị cũng như các đặc điểm về spin của điện tử cũng có thể dẫn đến sự sai lệch nhiều hay ít đến sự phân bố các quả cầu khít nhất.

III.3.3. TÍNH CHẤT CỦA CÁC TINH THỂ KIM LOẠI

Tinh thể kim loại có những tính chất đặc biệt như khả năng biến dạng đàn hồi và không đàn hồi (dễ dát mỏng, dễ kéo sợi), dễ dẫn điện, dễ dẫn nhiệt và khả năng phản xạ ánh sáng (ánh kim).

Khả năng biến dạng của kim loại được giải thích bằng tính không định hướng của lực liên kết và tính đồng nhất của các cấu tử. Khi biến dạng, có sự tịnh tiến (sự trượt) của các mặt lưới so với nhau (H.III.22). Do đặc điểm trên nên khi biến dạng, sự phân bố mật độ điện tử hầu như không đổi và lực liên kết giữa các cấu tử không chịu ảnh hưởng của quá trình biến dạng.

Trên các MO đã bão hòa, sự chuyển động của điện tử không có một phương ưu tiên xác định. Tuy nhiên theo mô hình dải năng lượng, trong kim loại luôn luôn tồn tại những MO tự do (không có điện tử) có mức năng lượng nằm sát mức năng lượng của MO bão hòa điện tử. Do đó khi có điện trường ngoài, các điện tử dễ chuyển lên các MO tự do và từ đó có sự chuyển động của điện tử theo phương của điện trường ngoài.



Hình III.22 : Sự biến dạng không đàn hồi của kim loại

Kim loại có điện trở nhỏ. Điện trở của kim loại là hệ quả của hiện tượng khuếch tán của điện tử khi gặp các ion dao động. Chính do sự va chạm của các điện tử với các ion kim loại mà một phần động năng được chuyển thành nhiệt năng. Đó là nguyên nhân của hiệu quả Joule (Jun) của dòng điện.

Ngoài tính dễ dẫn điện, kim loại còn có tính dễ dẫn nhiệt. Theo định luật Wiedemann – Franz (Viđơman – Franxơ) thì giữa

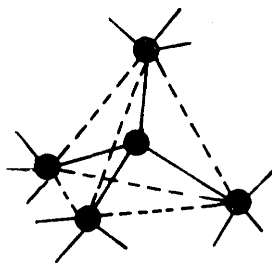
độ dẫn nhiệt λ và độ dẫn điện σ có hệ thức : $\frac{\lambda}{\sigma} = LT$. Trong đó, L có độ lớn từ 2,2 đến $2{,}5.10^{-8}\ V^2\ K^{-2}$ và gần như không phụ thuộc vào bản chất của kim loại.

III.4. TINH THỂ NGUYÊN TỬ

III.4.1. LIÊN KẾT TRONG TINH THỂ NGUYÊN TỬ

Trong tinh thể nguyên tử, các cấu tử là những nguyên tử liên kết với nhau bằng liên kết cộng hóa trị. Vì vậy, tinh thể nguyên tử còn được gọi là tinh thể cộng hóa trị.

Cấu trúc điển hình đối với tinh thể nguyên tử là mạng lưới kim cương, mà ta sẽ xét kĩ trong phần sau. Trong mạng lưới kim cương mỗi nguyên tử cacbon tạo với 4 nguyên tử khác gần nhất thành 4 liên kết cộng hóa trị hướng về 4 đỉnh của một tứ diện đều. Mỗi nguyên tử cacbon ở đỉnh lại liên kết với 4 nguyên tử cacbon khác. Khoảng cách C–C bằng 1,54 Å. Khoảng cách này đồng nhất với khoảng cách C-C trong các hợp chất hydrocacbon no, điều đó chứng tỏ quan hệ liên kết trong hai trường hợp là giống nhau.



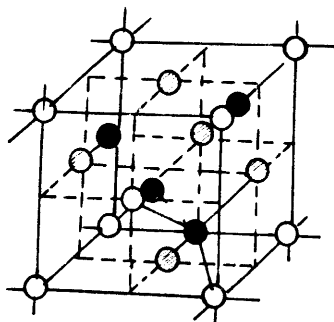
Hình III.23 : Các liên kết C–C trong tinh thể kim cương

Vì liên kết cộng hóa trị thuộc loại liên kết mạnh nên các tinh thể nguyên tử có độ rắn đặc biệt lớn, nhiệt độ nóng chảy cũng như nhiệt độ sôi cao, ít tan trong nước, có độ dẫn điện nhỏ, chúng là những chất cách điện hay bán dẫn.

III.4.2. CẤU TRÚC MẠNG LƯỚI KIM CƯƠNG, THAN CHÌ

III.4.2.1. Cấu trúc mạng lưới kim cương

Mỗi tế bào sơ đẳng lập phương có 8 nguyên tử C, trong đó 4 nguyên tử chiếm các đỉnh và tâm các mặt, 4 nguyên tử nằm ở tâm của 4 trong số 8 hình lập phương nhỏ (tế bào được coi như chia thành 8 hình lập phương nhỏ). Bằng cách này, mỗi nguyên tử được bao quanh bởi 4 nguyên tử khác nằm ở các đỉnh của tứ diện đều. Tế bào có cạnh a = 3,55Å và như đã nói ở trên, khoảng cách C–C bằng 1,54Å. Các nguyên tố Si, Ge và Sn (dạng α) cũng kết tinh theo dạng mạng lưới trên.



Hình III.24. Tế bào sơ đẳng của mạng lưới kim cương

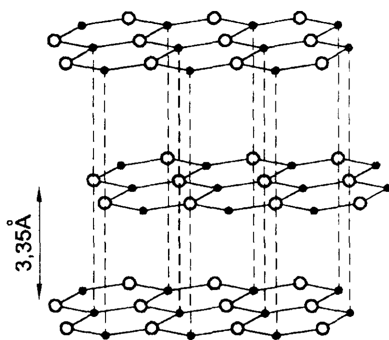
Dạng mạng lưới này được gọi chung là mạng lưới kim cương.

III.4.2.2. Cấu trúc mạng lưới graphit (than chì)

Cũng như kim cương, tinh thể graphit được cấu tạo bởi các nguyên tử cacbon. Tuy nhiên ta cần lưu ý là liên kết trong graphit không phải đơn thuần là liên kết cộng hóa trị mà còn mang tính chất của liên kết kim loại (do hệ điện tử không định cư giải tỏa trong toàn bộ lớp tinh thể) và tính chất của liên kết Van der Waals (liên kết yếu giữa các lớp).

Vì vậy cấu trúc tinh thể của graphit không phải là cấu trúc điển hình về tinh thể nguyên tử. Cấu trúc graphit thuộc loại cấu trúc lớp. Các lớp được cấu tạo bởi vòng 6 cacbon mà khoảng cách C – C (1,42 Å) dài

hơn khoảng cách C–C trong benzen (1,39 Å) và ngắn hơn khoảng cách C–C trong paraphin (1,54 Å). Vì liên kết giữa các lớp là liên kết Vander Waals nên khoảng cách giữa các lớp lớn hơn nhiều (3,35 Å). Vì những lí do trên nên khác với tinh thể nguyên tử, graphit là chất dẫn điện.



Hình III.25 : Mạng tinh thể của graphit

III.4.3. CHẤT CÁCH ĐIỆN, CHẤT BÁN DẪN

Tính dẫn điện khác nhau của kim loại, chất bán dẫn và chất cách điện có thể được giải thích trên cơ sở mô hình dải năng lượng.

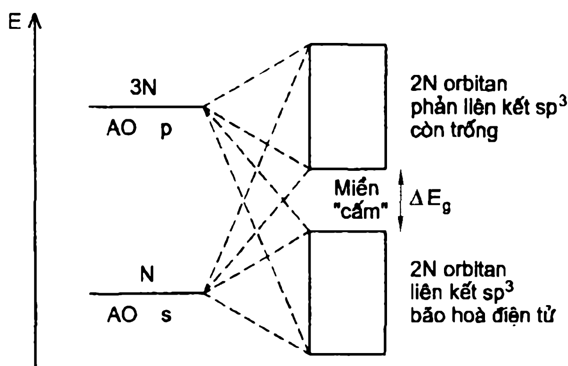
Ta đã biết, trong tinh thể kim loại, các MO được thành lập từ các AO. Đối với tinh thể cộng hóa trị, dựa vào tính định hướng của liên kết, các MO được thành lập từ các hàm lai hóa sp^3, tổ hợp tuyến tính các AO.

Khác với trường hợp kim loại, đối với tinh thể cộng hóa trị, các dải năng lượng ứng với các MO liên kết (dải hóa trị) và phản liên kết (dải dẫn điện) nằm cách biệt nhau. Miền năng lượng ở khoảng giữa được gọi là miền "cấm" và hiệu năng lượng ΔE giữa giới hạn dưới của dải dẫn điện và giới hạn trên của dải hóa trị được gọi là độ rộng của miền "cấm". Miền cấm xuất hiện do sự định cư mạnh của các điện tử trong các tinh thể cộng hóa trị.

Ở đây, tương tác giữa các nguyên tử trực tiếp đứng cạnh nhau thì mạnh hơn và do đó hiệu năng lượng của các MO phản

liên kết cao nhất và của các MO liên kết thấp nhất lớn hơn so với trường hợp kim loại. Ngược lại, tương tác giữa các nguyên tử khác trong tinh thể lại yếu hơn so với trường hợp kim loại, do đó các dải năng lượng hẹp hơn.

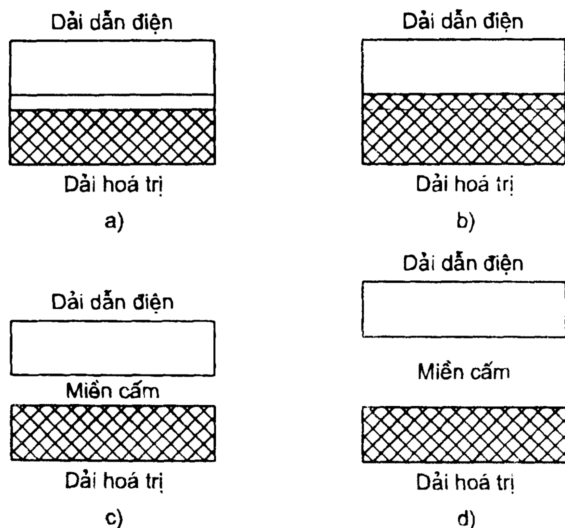
Nếu trong tinh thể có N nguyên tử thì mỗi dải năng lượng (dải hóa trị và dải dẫn điện) sẽ có 2N orbital phân tử ($MO-sp^3$). Đối với chất bán dẫn và chất cách điện, dải hóa trị có 4N điện tử và hoàn toàn bão hòa, trong khi đó dải dẫn điện hoàn toàn còn trống.



Hình III.26 : Mô hình dải năng lượng của tinh thể cộng hóa trị

Ngược lại với trường hợp kim loại, vì có miền "cấm" nên sự chuyển điện tử lên các MO còn trống đòi hỏi một năng lượng nhất định. Từ đó, một chất sẽ là chất cách điện khi miền "cấm" quá rộng và dưới tác dụng của năng lượng điện, nhiệt hay điện từ, các điện tử cũng không chuyển được lên miền dẫn. Ở điều kiện bình thường, một chất được coi là chất cách điện khi độ rộng của miền "cấm" có giá trị vào khoảng 3 eV hay lớn hơn.

Chất bán dẫn chỉ khác chất cách điện ở chỗ có độ rộng của miền "cấm" nhỏ hơn. Tuy nhiên giữa chất cách điện và chất bán dẫn không có một ranh giới rõ ràng.



Hình III.27 : Giản đồ dải năng lượng

a) Kim loại với dải hóa trị chưa bão hòa

b) Kim loại với dải hóa trị bão hòa

c) Bán dẫn; d) Cách điện

Độ rộng của miền "cấm" ΔE của các nguyên tố thuộc nhóm IV được ghi trong bảng III.4. Từ bảng trên, ta thấy kim cương là chất cách điện và các tinh thể còn lại là các chất bán dẫn.

Bảng III.4. **Độ rộng của miền "cấm" của các nguyên tố thuộc nhóm IV**

Tinh thể	Kim cương	Si	Ge	Sn (dạng α)
ΔE [eV]	6,00	1,10	0.70	0,08

III.5. TINH THỂ PHÂN TỬ

III.5.1. LIÊN KẾT TRONG TINH THỂ PHÂN TỬ

Trong tinh thể phân tử, mạng lưới không gian được tạo thành bởi các phân tử như CO_2, I_2, ... cũng như các nguyên tử của các khí trơ.

Trong trường hợp chung, lực liên kết giữa các phân tử trong tinh thể là lực Van der Vaals (Van đec Van) và như chúng ta đã biết, lực Van der Waals được giải thích bằng ba hiệu ứng : hiệu ứng định hướng, hiệu ứng cảm ứng và hiệu ứng khuếch tán. Vì lực tương tác Van der Vaals là lực liên kết yếu nên tinh thể phân tử có năng lượng mạng lưới nhỏ, đặc biệt là tinh thể của các khí trơ. Đối với hêli, vì lực liên kết quá yếu nên tinh thể hêli chỉ tồn tại ở áp suất cao.

Năng lượng mạng lưới của một số tinh thể phân tử được ghi trong bảng III.5.

Bảng III.5. **Năng lượng mạng lưới của một số tinh thể phân tử**

Phân tử	Năng lượng mạng lưới (kcal/mol)			
	U_{dh}	$U_{cư}$	U_{kt}	U
Ar	0	0	2,03	2,03
CO	0,0001	0,002	2,09	2,09
HI	0,006	0,027	6,18	6,21
HBr	0,164	0,120	5,24	5,52
HCl	0,79	0,24	4,02	5,05
NH_3	3,18	0,37	3,52	7,07

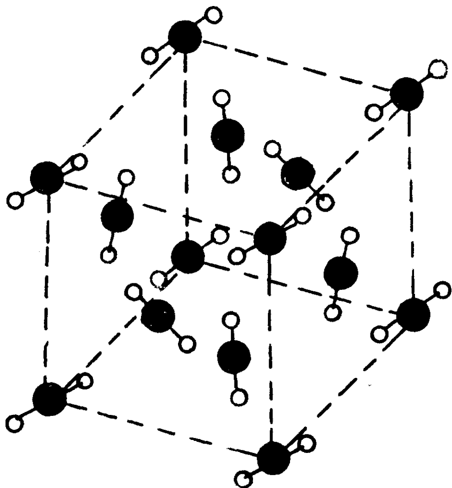
III.5.2. CẤU TRÚC TINH THỂ PHÂN TỬ

Những tinh thể của các khí trơ là những tinh thể phân tử đơn giản nhất về mặt cấu trúc.

Vì phân tử các khí trơ là phân tử đơn nguyên tử nên cấu tử của tinh thể là nguyên tử hình cầu. Lực tương tác ở đây chỉ là lực khuếch tán không định hướng.

Vì lực liên kết không định hướng và vì các nguyên tử khí trơ đều giống nhau nên tinh thể các khí trơ có cấu trúc giống cấu trúc của tinh thể kim loại. Do tính chất cộng (cộng tính) của lực khuếch tán nên năng lượng tương tác sẽ lớn nhất khi các nguyên tử khí trơ kết tinh trong một cấu trúc có số phối trí tối đa. Từ kết quả ghi trong bảng III.6 ta thấy các khí trơ đều kết tinh ở dạng lập phương và sáu phương khít nhất với số phối trí là 12.

Những tinh thể phân tử thường gặp nhất là những tinh thể của các hợp chất hữu cơ. Tinh thể của những phân tử hai nguyên tử thường có mạng lưới trực thoi. Mạng lưới của những phân tử lớn thường có dạng đơn tà. Cấu trúc tinh thể của cacbon điôxit và của naphtalen được trình bày trong hình III. 28 và III.29.

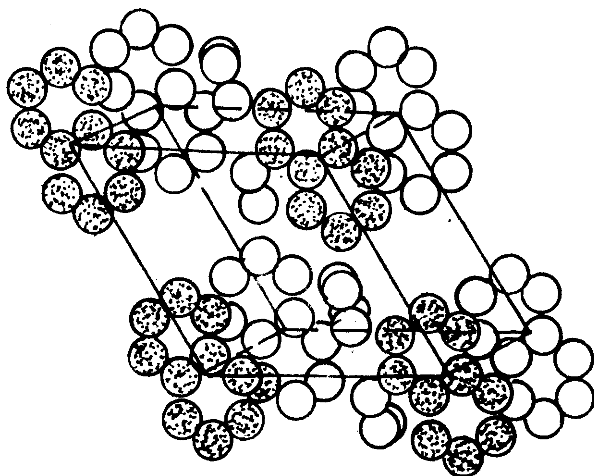


Hình III.28 : Mạng lưới lập phương một tâm CO_2

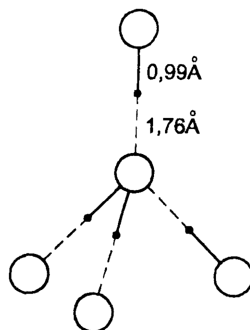
Bảng III.6. **Cấu trúc và các thông số mạng lưới (ở 20 K) của các tinh thể khí trơ**

Khí trơ	Cấu trúc	Các hằng số mạng[A°]		Khoảng cách ngắn nhất giữa các nguyên tử [A°]
		a_o	C_o	
He	sáu phương	3,57	5,88	3,57
Ne	lập phương	4,52		3,20
Ar	lập phương	5,43		3,83
Xe	lập phương	6,24		4,41

Do có sự tham gia của liên kết cầu nối hiđro nên nước đá có cấu trúc tứ diện (H.III.30) còn được gọi là cấu trúc triđymit (SiO_2). Cấu trúc này có độ xốp lớn nghĩa là có tỉ khối nhỏ, vì vậy ở 0^oC nước đá nhẹ hơn nước.



Hình III.29 : Mạng lưới đơn tà naphtalen



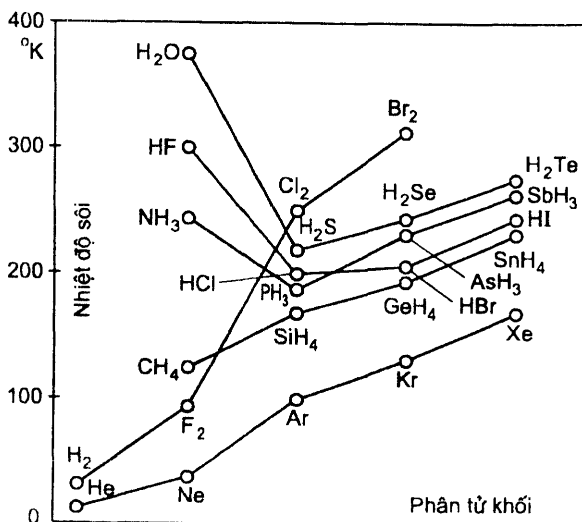
Hình III.30 : Cấu trúc tứ diện của nước đá

III.5.3. TÍNH CHẤT CỦA TINH THỂ PHÂN TỬ

Vì lực liên kết giữa các phân tử yếu nên cấu trúc của tinh thể phân tử phụ thuộc vào cấu tạo của các phân tử riêng rẽ. Tính chất hóa học của tinh thể phân tử cũng do các phân tử riêng rẽ quyết định. Vì vậy, trong trường hợp chung, phổ hấp thụ của tinh thể phân tử không khác phổ của dung dịch các hợp chất tương ứng, độ dài liên kết cũng như góc liên kết trong phân tử xác định được bằng thực nghiệm đối với tinh thể phân tử cũng không khác nhiều so với kết quả thu được đối với phân tử ở trạng thái khí.

Vì có lực liên kết yếu nên các phân tử trong tinh thể phân tử dễ bị tách riêng, do đó các tinh thể loại này tương đối mềm, có nhiệt độ nóng chảy thấp (hầu như không quá 300°C). Iôt, băng phiến có thể chuyển thẳng từ thể rắn sang thể hơi (thăng hoa). Cũng vì nguyên nhân trên mà các tinh thể phân tử dễ tan trong các dung môi không phân cực.

Nói chung các tính chất nhiệt của tinh thể phân tử phụ thuộc vào lực liên kết giữa các phân tử. Sự phụ thuộc của nhiệt độ sôi vào phân tử khối được biểu diễn bằng biểu đồ trong hình III.31.



Hình III.31 : Sự phụ thuộc của nhiệt độ sôi vào phân tử khối

Vì lực liên kết Van der Waals giữa các phân tử halogien cũng như giữa các nguyên tử khí trơ tăng cùng khả năng phân cực hóa của các phân tử nên nhiệt độ sôi của các chất nói trên (thuộc cùng một nhóm trong HTTH) tăng cùng phân tử khối.

Từ biểu đồ trên ta cũng thấy liên kết cầu nối hiđro (giữa các phân tử H_2O, NH_3, HF) có tác dụng làm tăng nhiệt độ sôi của các hợp chất tương ứng.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP (III.3,4,5)

1. Hãy giải thích liên kết trong kim loại bằng mô hình dải năng lượng.

2. Hãy cho biết các loại cấu trúc quan trọng của kim loại.

3. Từ đặc điểm về liên kết kim loại, hãy giải thích tính dẫn điện và khả năng biến dạng của kim loại.

4. Hãy cho biết đơn vị cấu trúc trong tinh thể nguyên tử và loại liên kết giữa các đơn vị cấu trúc đó.

5. Hãy mô tả cấu trúc của kim cương. Ứng với mỗi tế bào sơ đẳng có bao nhiêu nguyên tử cacbon ?

6. Trên cơ sở mô hình dải năng lượng, hãy cho biết sự khác nhau giữa các chất : dẫn điện, cách điện và bán dẫn.

7. Hãy cho biết đơn vị cấu trúc và loại liên kết trong tinh thể phân tử.

8. Hãy mô tả cấu trúc của tinh thể cacbon điôxit (CO_2) và cho biết tính chất chung của tinh thể phân tử.

9. Hãy cho biết lực liên kết giữa các phân tử H_2O trong nước đá và giải thích tại sao ở 0^oC nước đá lại nhẹ hơn nước

III.6. CHẤT RẮN VÔ ĐỊNH HÌNH, TINH THỂ LỎNG VÀ TRẠNG THÁI LỎNG

III.6.1. KHÁI QUÁT

Như chúng ta đã biết, trong một tinh thể lý tưởng, mỗi nguyên tử được bao quanh bởi một số nguyên tử xác định với những khoảng cách xác định. Trật tự này của tinh thể được mô tả bởi một tế bào sơ đẳng. Sự lặp lại một cách tuần hoàn các tế bào sơ đẳng trong tinh thể dẫn đến một trật tự xa và quyết định tính bất đẳng hướng của tinh thể.

Khác với trường hợp tinh thể, các chất lỏng và các chất vô định hình là những môi trường đẳng hướng, đặc trưng cho tính chất thiếu một trật tự xa về sự phân bố các hạt. Đặc điểm này cho thấy là giữa chất lỏng và chất vô định hình không có sự khác nhau căn bản về phương diện cấu trúc.

Tuy nhiên khác với các vật thể rắn, do chuyển động tịnh tiến của các hạt, chất lỏng có một cấu trúc luôn luôn thay đổi theo thời gian. Ngược lại, chất vô định hình lại giống tinh thể ở chỗ khi không có tác dụng của ngoại lực, vị trí tương đối của các cấu tử cơ bản hầu như không biến đổi. Từ những đặc điểm trên ta thấy trạng thái vô định hình có thể được coi là trạng thái trung gian giữa trạng thái lỏng và tinh thể.

Ngoài những hệ thống ngưng tụ được nói ở trên còn có trạng thái tinh thể lỏng, giống tinh thể ở tính chất bất đẳng hướng nhưng đồng thời lại giống trạng thái lỏng ở khả năng chuyển dịch tịnh tiến của các đơn vị cấu trúc.

Nhìn chung, chất lỏng, chất vô định hình và tinh thể lỏng là những *hệ ngưng tụ trật tự thấp*.

III.6.2. CHẤT RẮN VÔ ĐỊNH HÌNH

Trước đây, chất vô định hình được hiểu là những chất đồng

nhất không được giới hạn bởi những mặt phẳng có dạng đều đặn như trường hợp tinh thể. Định nghĩa này chưa thực chính xác.

Với sự phát triển của phương pháp phân tích cấu trúc rơngen, ngoài việc khảo sát hình dạng bề ngoài và các tính chất vĩ mô của tinh thể, người ta còn có thể nghiên cứu về cấu trúc tinh vi nội tại của các vật thể rắn. Việc khảo sát này cho thấy, khác với trường hợp tinh thể, các chất vô định hình là những chất rắn không có sự phân bố một cách tuần hoàn đều đặn các cấu tử cơ bản trong toàn khối chất rắn.

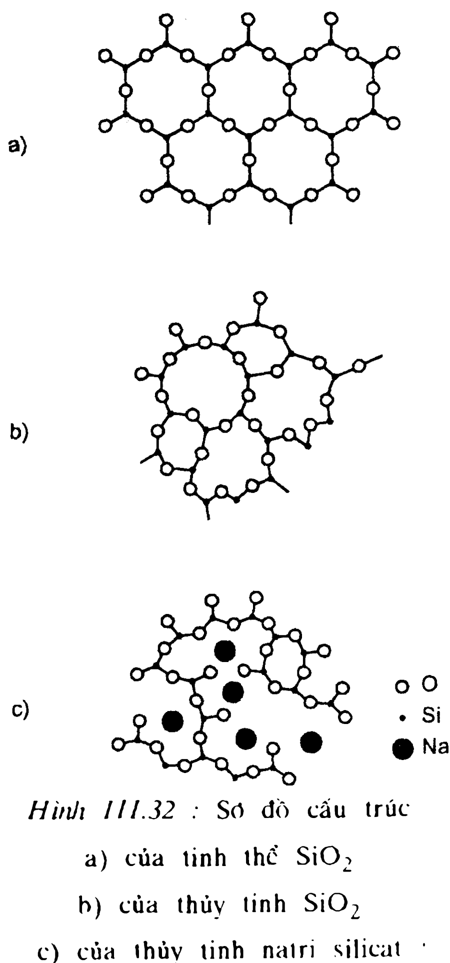
Như chúng ta đã biết, vì thiếu một cấu trúc mạng lưới không gian đều đặn, chất vô định hình không phải là môi trường bất đẳng hướng như trường hợp tinh thể. Chất rắn vô định hình không có nhiệt độ nóng chảy xác định. Khi nhiệt độ tăng, tính lưu động của các hạt tăng theo và chất rắn vô định hình chuyển dần sang trạng thái lỏng. Trong suốt quá trình chảy lỏng, nhiệt độ luôn luôn thay đổi.

Trong những điều kiện khác nhau, khi chuyển từ trạng thái nóng chảy sang trạng thái rắn, nhiều đơn chất (thí dụ lưu huỳnh, sêlen, phôtpho) cũng như nhiều hợp chất, đặc biệt là các ôxit (SiO_2, B_2O_3, GeO_2, As_2O_3 ...) có thể tồn tại ở dạng tinh thể hay dạng vô định hình.

Về bản chất, lực liên kết giữa các nguyên tử, phân tử trong một chất rắn vô định hình cũng giống như trong một tinh thể của cùng một chất. Vì thủy tinh (thủy tinh silicat) là chất rắn vô định hình điển hình nên người ta thường gọi trạng thái vô định hình là trạng thái thủy tinh.

Do nhiều hiệu ứng khác nhau, sự kết tinh có thể bị cản trở và khi làm lạnh dưới nhiệt độ kết tinh chất nóng chảy chuyển thành chất lỏng quá lạnh. Đối với nhiều chất, trong điều

kiện quá lạnh, tại một khoảng nhiệt độ xác định, độ nhớt tăng quá nhanh dẫn đến việc ngừng hoàn toàn chuyển động tịnh tiến và ta có trạng thái thủy tinh. Như vậy sự hình thành thủy tinh là sự kết tinh bị cản trở và thủy tinh là chất lỏng quá lạnh bị đông cứng. H.III.32 là sơ đồ biểu diễn cấu trúc của tinh thể SiO_2 (a), của thủy tinh SiO_2 (b) và của thủy tinh natri silicat (c).



Hình III.32 : Sơ đồ cấu trúc

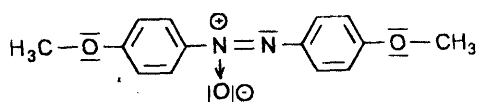
a) của tinh thể SiO_2

b) của thủy tinh SiO_2

c) của thủy tinh natri silicat

III.6.3. TINH THỂ LỎNG

Như ta đã biết, một số hợp chất hữu cơ có thể tồn tại ở trạng thái tinh thể lỏng, thí dụ p, p' – azôxi – anisol và các dẫn xuất :



Khi nóng chảy, các chất này trở thành một chất lỏng đục có tính chất chiết quang kép – một tính chất đặc trưng của nhiều tinh thể. Khi tiếp tục đun nóng thì tại một nhiệt độ nhất định, chất lỏng này trở nên trong suốt và đồng thời cũng trở nên đẳng hướng về tính chiết quang.

Ở mạng lưới tinh thể, các phân tử của các hợp chất trên định hướng song song với nhau và khi chảy lỏng, chúng có khả năng chuyển động tự do. Tuy nhiên khi đó vẫn tồn tại những "ổ" gồm hàng triệu phân tử mà trong đó còn sự định hướng song song của các phân tử. Sự tương tác giữa ánh sáng và các khu vực đó với một sự phân bố có trật tự của phân tử là nguyên nhân của hiện tượng chiết quang kép.

Chuyển động tịnh tiến tăng cùng với sự tăng của nhiệt độ và tại một nhiệt độ nhất định, trật tự trong các "ổ" phân tử bị phá vỡ. Tại nhiệt độ này, hợp chất trên chuyển từ trạng thái tinh thể lỏng sang trạng thái đẳng hướng bình thường và nhiệt độ đó cũng là nhiệt độ đặc trưng giống như nhiệt độ nóng chảy.

Điều kiện cần thiết đối với sự xuất hiện trạng thái tinh thể lỏng là phân tử của hợp chất phải có một dạng thích hợp (mạch dài) và một mômen lưỡng cực vĩnh cửu hay một mômen cảm ứng. Với điều kiện này, các phân tử mới có khả năng tương tác với các phân tử bên cạnh và dẫn đến sự định hướng song song của chúng.

III.6.4. CHẤT LỎNG

Lực liên kết trong chất lỏng được quyết định bởi cấu hình và cấu tạo điện tử của nguyên tử hay phân tử trong chất lỏng. Tùy theo lực liên kết hóa học giữa các hạt, người ta phân biệt chất lỏng không có cực và chất lỏng có cực. Đối với chất lỏng không có cực (ví dụ : CCl_4), lực tương tác là lực khuếch tán và đối với chất lỏng có cực (ví dụ C_2H_5OH), lực tương tác chủ yếu giữa các hạt là lực tương tác lưỡng cực. Trong nhiều trường hợp còn có sự tham gia của liên kết cầu nối hiđro (H_2O, C_2H_5OH).

Ngoài ra người ta còn kể đến kim loại lỏng và muối chảy lỏng. Đối với kim loại lỏng, lực liên kết giữa các nguyên tử là

lực liên kết kim loại và đối với muối chảy lỏng, lực liên kết giữa các cation và anion là tương tác tĩnh điện giống như trong các tinh thể ion.

Khi nóng chảy, thể tích thường chỉ thay đổi khoảng 10%, điều đó có nghĩa là khoảng cách giữa các hạt chỉ biến thiên khoảng vài phần trăm. Mật độ phân tử ở chất lỏng như vậy gần bằng mật độ phân tử trong chất rắn.

Cấu trúc chất lỏng được khảo sát đầu tiên bởi Debye (Đêbai) và Prins (Prin) bằng phương pháp nhiễu xạ rơngen. Kết quả nghiên cứu cho thấy trong chất lỏng cũng tồn tại những nhóm phân tử mà trong đó các phân tử được phân bố theo một trật tự nào đó được gọi là trật tự gần. Tuy nhiên, các nhóm này liên tục được hình thành rồi lại "giải tán", các phân tử dao động chung quanh một vị trí cân bằng tạm thời trong một nhóm rồi lại chuyển động tịnh tiến sang một vị trí cân bằng khác. Nhiệt độ càng cao thì thời gian cư trú của phân tử trong một nhóm càng ngắn và vì vậy, trạng thái lỏng càng gần với trạng thái khí.

Đối với chất lỏng, cũng có một mối quan hệ chặt chẽ giữa đặc điểm về liên kết trong chất lỏng và tính chất của chúng.

Trong trường hợp chung, nhiệt độ sôi của các chất lỏng tăng cùng khối lượng phân tử của chúng vì lực tương tác tăng do cộng tính của lực khuếch tán.

Sự tăng mômen lưỡng cực phân tử dẫn đến sự tăng lực định hướng và do đó cũng dẫn đến sự tăng của nhiệt độ sôi.

Đối với những hiđrocacbon có các liên kết đôi, nhiệt độ sôi tăng cùng với sự tăng của hệ luân hợp vì trong trường hợp này, khả năng phân cực hóa tăng.

III.7. PHƯƠNG PHÁP NHIỄU XẠ TIA X

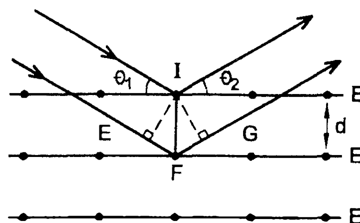
III.7.1. TIA X (TIA RƠNGEN)

Tia X được Roentgen (Rơngen) tìm ra năm 1895, xuất hiện do sự bắn phá dương cực (đối âm cực) bằng những điện tử xuất phát từ âm cực.

Tia X là bức xạ điện từ có bước sóng ($\lambda \approx 0,1 - 100$ Å), vào cỡ kích thước của các hằng số mạng trong tinh thể nên tinh thể là một cách tử nhiễu xạ tự nhiên đối tia X.

III.7.2. PHƯƠNG TRÌNH BRAGG (BRÊC)

Ta đã biết, trong tinh thể có những mặt lưới E tạo bởi các nguyên tử, ion hay phân tử. Ứng với mỗi mặt lưới này có vô số mặt lưới tương đương song song. Nếu cho một chùm tia X song song, đơn sắc đến gặp các mặt lưới này thì các tia đó sẽ phản xạ theo một phương xác định tuân theo định luật phản xạ : $\theta_1 = \theta_2$ (= θ). Do hiện tượng giao thoa nên nếu hiệu quang lộ Δx của các tia phản xạ bằng bội số nguyên của bước sóng λ thì dao động tổng hợp có biên độ lớn nhất, nghĩa là tia phản xạ có cường độ cực đại. Từ hình vẽ ta có : Δx = EF + FG = $2d\sin\theta$.



Hình III.33 : Phương trình Bragg

Như vậy, tia phản xạ có cường độ cực đại khi :

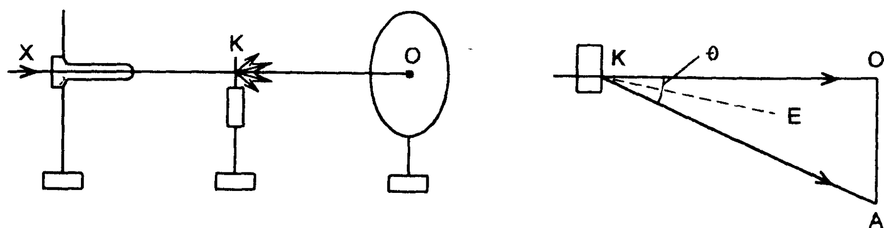
$$2d\sin\theta = n\lambda;\ n = 1, 2, \ldots$$

(ứng với n = 1, 2 ... ta có phản xạ bậc 1, phản xạ bậc 2 ...)

Phương trình trên được gọi là phương trình Bragg, đó là phương trình cơ sở của phương pháp xác định cấu trúc bằng tia X.

III.7.3. PHƯƠNG PHÁP LAUE (LAOE)

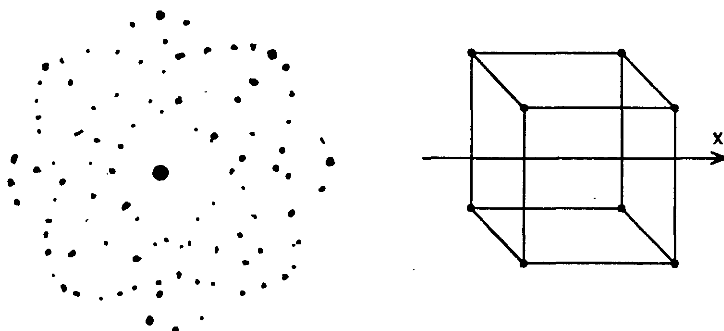
Trong phương pháp Laue, người ta cho chùm tia X liên tục qua một tinh thể đứng yên (bề dày khoảng 1 mm). Sau tinh thể đặt hộp phim tròn dẹt, trong đặt tấm phim tròn, mặt trước hộp phim là tấm giấy đen (giấy đen hấp thụ ánh sáng thường nhưng để tia X đi qua). Vì tinh thể đứng yên nên mỗi dãy mặt lưới (có khoảng cách d xác định) tạo với tia sơ cấp một góc θ nhất định, tuy nhiên vì λ có nhiều giá trị khác nhau (liên tục) nên sẽ có một giá trị λ thỏa mãn phương trình Bragg : $n\lambda = 2d\sin\theta$ và ứng với mỗi dãy mặt lưới trên, ta có một tia nhiễu xạ có cường độ cực đại và từ đó ta thu được một vết đen (sau khi rửa phim).



Hình III.34 : Phương pháp Laue

Vì trong tinh thể có nhiều dãy mặt lưới khác nhau nên trên phim xuất hiện nhiều vết phản xạ. Các vết xuất hiện trên phim phân bố một cách đối xứng ứng với các dãy mặt đối xứng trong tinh thể. Phương pháp Laue như vậy cho phép xác định tính đối xứng của tinh thể.

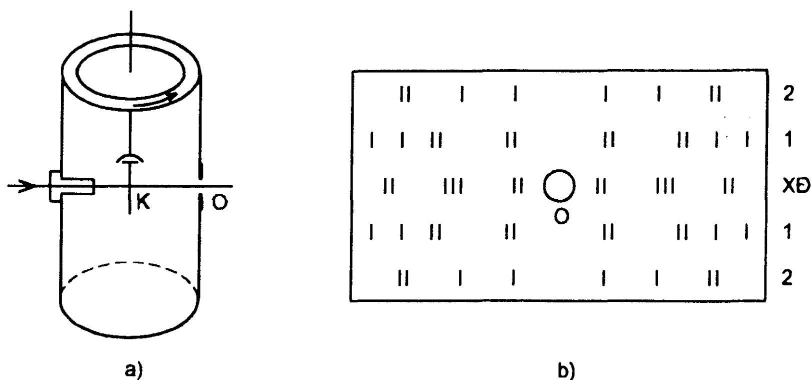
H.III.35 là bức ảnh Laue thu được khi tia sơ cấp chiếu vào tế bào lập phương có phương trùng với cạnh của tế bào.



Hình III.35 : Ảnh Laue (chiếu theo trục đối xứng bậc 4)

III.7.4. PHƯƠNG PHÁP TINH THỂ QUAY

Trong phương pháp tinh thể quay, tia sơ cấp sử dụng là tia *đơn sắc*. Người ta cho *đơn tinh thể quay liên tục* chung quanh một trục tinh thể. Phim ảnh được đặt sát với mặt trong



Hình III.36 : Phương pháp tinh thể quay

a) Ống phim (Camêra) ; b) Ảnh nhiễu xạ

của ống phim hình trụ rỗng, tia sơ cấp có phương thẳng góc với trục quay của tinh thể.

Khi tinh thể quay được 180°, các dãy mặt lưới song song với trục quay có hai lần tạo với tia sơ cấp một góc θ, làm phát sinh hai vết phản xạ đối xứng với nhau qua tia sơ cấp O nằm trên đường thẳng đi qua điểm trung tâm O. Đường này gọi là *đường xích đạo (XĐ)*. Khi tinh thể quay thêm 180° nữa, ta lại được hai tia phản chiếu trùng với hai tia trên. Tóm lại, ứng với mỗi dãy mặt lưới song song với trục quay ta được 2 vết trên đường xích đạo cách đều tâm điểm O. Đối với những dãy mặt lưới nằm nghiêng với trục quay, ứng với mỗi dãy mặt lưới ta được 4 vết phản xạ nằm trên 4 đỉnh của hình chữ nhật mà tâm là điểm O. Các vết này nằm trên hai đường song song cách đều xích đạo, được gọi là *các đường lớp*.

III.7.5. PHƯƠNG PHÁP DEBYE - SCHERRER (ĐÊBAI - XERƠ) HAY PHƯƠNG PHÁP BỘT

Trong phương pháp này người ta cũng dùng tia đơn sắc nhưng thay thế cho đơn tinh thể, người ta dùng bột tinh thể (đựng trong một ống thủy tinh thành mỏng). Muốn nghiên cứu cấu trúc kim loại, người ta dùng ngay sợi dây kim loại đường kính khoảng 1 mm, vì kim loại được cấu tạo bởi những tinh thể tử rất nhỏ sắp xếp theo các phương khác nhau. Phim cũng được đặt trong ống hình trụ có chiều cao khoảng 3 cm.

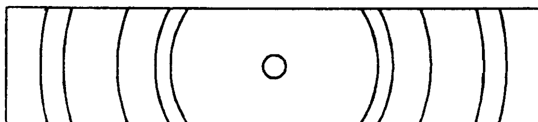
Vì các dãy mặt lưới định hướng theo đủ mọi phương nên sẽ có những phương xác định thỏa mãn điều kiện Bragg : $n\lambda = 2d\sin\theta$, những phương này tạo thành một hình nón với góc ở đỉnh là 2θ. Như vậy, ứng với một dãy mặt lưới xác định, các tia phản xạ sẽ tạo thành một hình nón mà góc ở đỉnh bằng 4θ. Những tia này sẽ gặp phim tạo thành một đường tròn. Ứng với một dãy mặt lưới (hkl) nhất định, ta sẽ có một vòng tròn Debye trên phim. Nếu gọi r là bán kính của vòng này và R là

bán kính của ống phim ta sẽ có :

$$\frac{r}{2\pi R} = \frac{2\theta}{360}$$

Từ đó người ta có thể xác định được góc phản xạ θ ứng với một dãy mặt lưới xác định.

Phương pháp bột tương đối đơn giản, tuy nhiên nó thường chỉ cho phép nghiên cứu các cấu trúc đơn giản.



Hình III.37 : Ảnh nhiễu xạ Debye

III.7.6. PHƯƠNG PHÁP NHIỄU XẠ TIA X VÀ VIỆC XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC TINH THỂ VÀ PHÂN TỬ

Với phương pháp Laue đơn giản, người ta có thể xác định tính đối xứng của tinh thể và các trục tinh thể. Kết hợp với phương pháp tinh thể quay, người ta có thể xác định cạnh của tế bào sơ đẳng, góc xen giữa các cạnh, từ đó xác định được hệ tinh thể và thể tích của tế bào sơ đẳng. Vì cường độ tia phản xạ phụ thuộc vào mật độ nguyên tử trên các dãy mặt lưới và cấu tạo điện tử của các nguyên tử nên từ việc xác định các vết phản xạ trên các ảnh nhiễu xạ thu được từ việc cho tinh thể quay theo các trục khác nhau, người ta có thể xác định được cấu trúc của phân tử.

Ngoài phương pháp nhiễu xạ tia X, người ta còn sử dụng phương pháp nhiễu xạ điện tử, nhiễu xạ nơtron để nghiên cứu cấu trúc bề mặt của các lớp mỏng cũng như xác định trực tiếp vị trí của các hạt nhân nguyên tử.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP (III, 6, 7)

1. Hãy nêu những điểm giống và khác nhau giữa tinh thể và chất rắn vô định hình, giữa chất rắn vô định hình và chất lỏng.

2. Thế nào là tinh thể lỏng. Hãy cho biết đặc điểm về cấu trúc của tinh thể lỏng.

3. Hãy chứng minh phương trình Bragg : $n\lambda = 2d\sin\theta$

4. Hãy mô tả phương pháp Laue (tia sơ cấp liên tục hay đơn sắc, đơn tinh thể hay bột tinh thể, thiết bị) và ứng dụng.

5. Hãy giải thích sự xuất hiện các vết phản xạ trong phương pháp Laue.

6. Hãy mô tả phương pháp bột (Debye - Scherrer) và giải thích sự xuất hiện các vòng tròn phản xạ trên phim.

7. Hãy cho biết quan hệ giữa bán kính của vòng phản xạ và góc phản xạ θ.

8. Hãy mô tả phương pháp tinh thể quay và giải thích sự xuất hiện các vết phản xạ trên đường xích đạo và trên đường lớp.

PHỤ LỤC

1. HỆ TỌA ĐỘ CẦU

1.1. Các biến số r, θ, φ

1.2. Quan hệ giữa tọa độ cầu và tọa độ Descartes :

$$x = r\sin\theta\cos\varphi$$
$$y = r\sin\theta\sin\varphi$$
$$z = r\cos\theta$$

1.3. Toán tử Laplace trong hệ tọa độ cầu :

$$\Delta = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\Lambda$$

$$\Lambda = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

2. MỘT SỐ HÀM CẦU $Y_{\ell,m}$

$$Y_{oo} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \quad ; \qquad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

$$Y_{1\pm1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\varphi}$$

Các hàm $Y_{1\pm1}$ là những hàm phức, sự tổ hợp các hàm này cho hai hàm thực (kí hiệu là ψ'_{p_x}, ψ'_{p_y}).

$$\psi'_{p_x} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\varphi \quad ; \quad \psi'_{p_y} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\varphi$$

Từ hệ thức 1.2 :

$$Y_{10} = \psi_{p_z} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\left(\frac{z}{r}\right) \quad ; \quad \psi'_{p_x} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\left(\frac{x}{r}\right)$$

$$\psi_{p_y} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\left(\frac{y}{r}\right).$$

(Giả sử $r = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}$ = hằng số thì các hàm trên có giá trị bằng giá trị của các tọa độ z, x, y tương ứng).

ĐƠN VỊ

Hệ đơn vị hợp pháp và thông dụng hiện nay là hệ SI (Système international)

Ngoài ra, người ta còn quen dùng một số đơn vị không thuộc hệ SI (đơn vị phi SI).

Trong một hệ thức cần tính, các đơn vị sử dụng phải nhất quán cùng thuộc một hệ.

I. ĐƠN VỊ (SI CƠ SỞ)

1. Bảng đơn vị cơ sở

Đại lượng	Đơn vị	Ký hiệu
Chiều dài	Mét	m
Khối lượng	Kilôgam	kg
Thời gian	Giây	s
Nhiệt độ	Kenvin (Kelvin)	K
Lượng chất	Mol	mol
Cường độ dòng điện	Ampe (Ampere)	A
Cường độ ánh sáng	Candela (nến)	cd

2. Đơn vị phụ

Rađian (rad) dùng để đo góc phẳng.

Steradian (sr) dùng để đo góc đặc (góc khối).

II. ĐƠN VỊ (SI) DẪN XUẤT THÔNG DỤNG

1. Đơn vị có tên riêng

Đại lượng	Đơn vị	Kí hiệu	Định nghĩa
Lực	Niutơn (Newton)	N	kgm/s^2
Áp suất	Patcan (Pascal)	Pa	kg/ms^2 (N/m^2)
Năng lượng (công)	Jun (Joule)	J	kgm^2/s^2
Công suất	Oat (Watt)	W	kgm^2/s^3(J/s)
Điện tích	Culông (Coubomb)	C	As
Điện thế	Vôn (Volt)	V	J/As (J/C)
Tần số	Hec (Hertz)	Hz	s^{-1}

2. Đơn vị không có tên riêng

Đại lượng	Đơn vị	Kí hiệu
Diện tích	mét vuông	m^2
Thể tích	mét khối	m^3
Vận tốc	mét trên giây	m/s
Gia tốc	mét trên giây bình phương	m/s^2
Khối lượng riêng	kilôgam trên mét khối	kg/m^3
Cường độ điện trường	Vôn trên mét	V/m
Cường độ từ trường	Ampe trên mét	A/m
Mô-men lưỡng cực (điện)	Culông mét	Cm

III. ĐƠN VỊ PHI SI THÔNG DỤNG

Đại lượng	Đơn vị	Kí hiệu	Thừa số chuyển đổi
Chiều dài	Angstrom	Å	10^{-10} m
Thể tích	lít	l	10^{-3} m^3
Nhiệt độ	độ Celsius	°C	t(°C) = T(K)-273,15
Thời gian	phút	min	60s
	giờ	h	3600s
Áp suất	atmôtphe	atm	$1,013.10^5$ Pa
	bar	bar	10^5 Pa ≈ 1atm
	mm thủy ngân	mmHg (torr)	1/760atm=101325/760Pa
Năng lượng (công)	ec (erg)	erg	10^{-7} J
	calo	cal	4,184 J
	oát giờ	Wh	3600 J
	kilôoat giờ	kWh	3600000 J = 3600 kJ
	êlectron-vôn	eV	$1,602.10^{-19}$ J
Điện tích	đơn vị tĩnh điện cgs	ues cgs	$1/2,9979.10^{-9}$ C
Góc phẳng	độ	o	(π/180) rad
Mô-men lưỡng cực (điện)	Đêbai (Debye)	D	$1/2,9979.10^{-29}$ Cm = 10^{-18} ues cgs.cm

IV. TIẾP ĐẦU NGỮ THẬP PHÂN

10^{12}	10^{9}	10^{6}	10^{3}	10^{2}	10^{1}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-6}	10^{-9}	10^{12}
Têra	giga	mêga	kilô	hectô	deca	deci	centi	mili	micrô	nanô	picô
T	G	M	k	h	da	d	c	m	μ	n	p

HẰNG VẬT LÍ

Hằng số	Kí hiệu	Giá trị
Hằng số Avôgadrô (Avogadro)	N_A	$6{,}0223.10^{23}$ /mol
Đơn vị khối lượng nguyên tử	u	1g/N = $1{,}6605.10^{-24}$ g
Khối lượng điện tử	m_a	$9{,}1095.10^{-28}$ g
		$5{,}4858.10^{-4}$ u
Khối lượng prôton	m_p	$1{,}67258.10^{-24}$ g
		1,00724 u
Khối lượng nơtron	m_n	$1{,}6748.10^{-24}$ g
		1,00862 u
Điện tích sơ đẳng	e	$1{,}6021.10^{-19}$ C
		$4{,}8.10^{-10}$ ues cgs
Hằng số Faraday	F	96487,0 C/mol
Hằng số Plăng (Planck)	h	$6{,}6256.10^{-34}$ Js
Vận tốc ánh sáng (trong chân không)	c	$2{,}99725.10^{8}$ m/s
Thể tích mol phân tử các chất khí	V_o	22,41 l/mol = 0,02241 m^3/mol
Hằng số khí	R	8,3144 J/Kmol
		$8{,}2054.10^{-2}$ 1 atm/Kmol
		1,98 cal/Kmol
Hằng số Bônxman (Boltzmann)	k	$1{,}38054.10^{-23}$ J/K
Hằng số Ritbe (Rydberg)	R_H	109677,57 cm^{-1}
Manhêton Bo (Bohr)	μ_B	$9{,}2732.10^{-24}$ J/T
Bán kính Bo (Bohr)	a_o	$5{,}29167.10^{-9}$ cm

Nhóm / Chu kỳ	I_A	II_A	III_B	IV_B	V_B	VI_B	VII_B		$VIII_B$
Chu kỳ 1	**H** 1 1,008 Hidro								
Chu kỳ 2	**L** 3 6,94 Liti	**Be** 4 9,01 Beri							
Chu kỳ 3	**Na** 11 22,989 Natri	**Mg** 12 24,31 Magie							
Chu kỳ 4	**K** 19 39,10 Kali	**Ca** 20 40,08 Canxi	**Sc** 21 44,96 Scandi	**Ti** 21 47,90 Titan	**V** 23 50,94 Vannadi	**Cr** 24 51,996 Crom	**Mn** 25 54,94 Mangan	**Fe** 26 55,85 Sắt	**Co** 27 58,93 Coban
Chu kỳ 5	**Rb** 37 85,47 Rubiddi	**Sr** 38 87,62 Stronti	**Y** 1 88,91 Ytri	**Zr** 40 91,22 Zisicori	**Nb** 41 92,91 Niobo	**Mo** 42 95,94 Molipden	**Tc** 43 (99) Tecexi	**Ru** 44 101,07 Ruteni	**Rh** 45 102,91 Rodi
Chu kỳ 6	**Cs** 55 132,91 Xesi	**Ba** 56 137,31 Bari	**La** * 57 138,91 Lantan	**Hf** 72 178,49 Hanfini	**Ta** 73 180,95 Tantan	**W** 74 183,85 Vonfram	**Re** 75 186,2 Reni	**Os** 76 190,2 Osimi	**Ir** 77 192,2 Iridi
Chu kỳ 7	**Fr** 87 (223) Franxi	**Ra** 88 226,025 Radi	**Ac** ** 89 (227) Actini	**Ku** 21 (251) Kusatov	**Ns** 105 (261) Ninsbori	106	107	108	10
	s^1	s^2	d^1	d^2	d^3	$d^5(s^1)$	d^5	d^6	d^7
NGUYÊN TỐ s			NGUYÊN TỐ d						

* **Họ lantan**	**Ce** 58 140,12 Xeri	**Pr** 59 140,91 Prazeodim	**Nd** 60 144,24 Neodim	**Pm** 61 (147) Prometi	**Sm** 62 150,35 Samari
** **Họ actini**	**Th** 90 232,04 Thori	**Pa** 91 (234) Protatini	**U** 92 238,03 Urani	**Np** 93 (237) Neptuni	**Pu** 94 (244) Plutoni

CÁC NGUYÊN TỐ HÓA HỌC

	I_B	II_B	III_A	IV_A	V_A	VI_A	VII_A	$VIII_A$
							(H) 1	**He** 2 4,003 Heli
			B 5 10,81 Bo	**C** 6 12,01 Cacbon	**N** 7 14,007 Nitơ	**O** 8 15,999 Oxi	**F** 9 18,998 Flo	**Ne** 10 20,18 Neon
			Al 13 26,98 Nhôm	**Si** 14 28,09 Silic	**P** 15 10,97 Photpho	**S** 16 32,06 Lưu huỳnh	**Cl** 17 35,45 Clo	**Ar** 18 39,95 Agon
Ni 28 58,71 Niken	**Cu** 29 63,54 Đồng	**Zn** 30 65,38 Kẽm	**Ga** 31 69,71 Gali	**Ge** 32 72,59 Gemani	**As** 33 74,92 Asen	**Se** 34 78,96 Selen	**Br** 35 79,91 Brom	**Kr** 36 83,80 Kripton
Pd 46 106,4 Palađi	**Ag** 47 107,87 Bạc	**Cd** 48 112,41 Cađimi	**In** 49 114,82 Indi	**Sn** 50 118,69 Thiếc	**Sb** 51 121,75 Antimon	**Te** 52 127,06 Telu	**I** 53 126,90 Iot	**Xe** 54 131,30 Xenon
Pt 78 195,09 Platin	**Au** 79 196,97 Vàng	**Hg** 80 200,59 Thủy ngân	**Tl** 81 204,37 Tali	**Pb** 82 207,2 Chì	**Bi** 83 208,98 Bitmut	**Po** 84 (209) Poloni	**At** 85 (210) Atatin	**Rn** 86 (222) Radon
110								
d^8	$d^{10}(s^1)$	d^{10}	p^1	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6
			NGUYÊN TỐ p					

Eu 63 151.96 Europi	**Gd** 64 157.2 Gadoleni	**Tb** 65 158.93 Tebi	**Dy** 66 162,50 Diprozi	**Ho** 67 164,93 Honmi	**Er** 68 167,26 Eribi	**Tm** 69 168.93 Tuli	**Yb** 70 173.04 Ytecbi	**Lu** 71 174.97 Lurexi
Am 95 (243) Amerixi	**Cm** 96 (247) Curi	**Bk** 97 (247) Beckeli	**Cf** 98 (251) Califoni	**Es** 99 (254) Ensteni	**Fm** 100 (253) Fecmi	**Md** 101 (252) Mendelevi	**No** 102 (255) Nobeli	**Lr** 103 (256) Lorenxi

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đào Đình Thức
Cấu tạo nguyên tử và liên kết hoá học. Tập I (1975) và II (1980). Nhà xuất bản ĐH và THCN, Hà Nội

2. J.Fabian, G.Grossman, H - W. Kammer
Cấu tạo và liên kết - nguyên tử và phân tử (Tiếng Đức) Leipzig, 1978

3. Blôkinxép
Những cơ sở của cơ học lượng tử. Hà Nội, 1963

4. Margenau, Murphy
Toán học cho vật lý và hoá học (Tiếng Đức) Leipzig, 1969

5. Eyring, Walter, Kimball
Hoá học lượng tử (Tiếng Anh), London, 1957

6. Harry B. Gray
Điện tử và liên kết hoá học (Tiếng Pháp), Paris, 1969

7. Yves Jean và Francois Volatron.
Đại cương về orbital phân tử. (Tiếng Anh), New York, 1993

MỤC LỤC